

Beiträge zur Chemie der
Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexe
des Mangans und Rheniums

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ralf-Jürgen Lampe
aus Berlin

Beiträge zur Chemie der Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexe des Mangans und Rheniums

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ralf-Jürgen Lampe
aus Berlin

Als Dissertation genehmigt

von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1975

Vorsitzender der kommissarischen Promotionskommission:

Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. J. Ellermann

Meinen lieben Eltern

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens
ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt
Herrn Professor Dr. H. Behrens.

Herrn Dr. M. Moll danke ich für die Diskussion der IR-Spektren,
Herrn Dr. P. Merbach für die Diskussion der Massenspektren
und Herrn Prof. Dr. J. Ellermann
für wertvolle Anregungen.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Einleitung	1
I. Darstellung und Eigenschaften neuer kationischer Komplexe des Typs $[M(CO)_5L]^+$, $[M(CO)_4L_2]^+$ und $[M(CO)_4D]^+$ (M = Mn, Re; L = PPh_3 , Pet_3 ; D = bipy) und der Ausgangsverbindungen $M(CO)_3(Pet_3)_2Cl$ (M = Mn, Re)	
IR-Spektren von $[M(CO)_5L]^+$ (M = Mn, Re; L = PPh_3 , Pet_3)	12
IR-Spektren von $M(CO)_3(Pet_3)_2Cl$ (M = Mn, Re)	16
Massenspektren von $M(CO)_3(Pet_3)_2Cl$ (M = Mn, Re)	21
IR-Spektren von $[M(CO)_4(Pet_3)_2]^+$ und $[M(CO)_4bipy]^+$ (M = Mn, Re)	24
II. Darstellung und Eigenschaften neuer Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums	
IR-Spektren von $Re(CO)_5CONH_2$	37
Massenspektrum von $Re(CO)_5CONH_2$	40
IR-Spektren von $M(CO)_4(PPh_3)CONH_2$ und $Re(CO)_4(Pet_3)CONH_2$ (M = Mn, Re)	44
Massenspektren von $Re(CO)_4(Pet_3)CONH_2$ und $M(CO)_4(NH_3)CONH_2$ (M = Mn, Re)	49
IR-Spektren von $M(CO)_3L_2CONH_2$ und $M(CO)_3(D)CONH_2$ (M = Mn, Re; L = PPh_3 , Pet_3 ; D = bipy, phen)	54
Massenspektren von $M(CO)_3(Pet_3)_2CONH_2$ (M = Mn, Re)	64
1H -NMR-Spektren von $Re(CO)_5CONH_2$ und $M(CO)_3(Pet_3)_2CONH_2$ (M = Mn, Re)	67

III. Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit flüssigem NH_3	69
IV. Reaktionen von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen des Mangans und Rheniums	70
1. Reaktionen mit flüssigem NH_3	70
2. Oxidation mit J_2	73
3. Umsetzung mit HCl	73
4. Umsetzung mit CH_3OH	74

Experimenteller Teil

Arbeitsmethodik	77
I. Darstellung der bereits bekannten und neuen kationischen Ausgangsverbindungen	79
II. Darstellung neuer Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums	83
III. Reaktionen von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen des Mangans und Rheniums	87
1. Reaktionen mit flüssigem NH_3	87
2. Umsetzung mit CH_3OH	87
<u>Zusammenfassung</u>	88

ALLGEMEINER TEIL

In den Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexen ist der Carbamoylligand durch eine σ -Bindung an das jeweilige Metall gebunden. Man unterscheidet hierbei zwischen den Gruppierungen $M-C\overset{O}{\underset{NH_2}{\parallel}}$, $M-C\overset{O}{\underset{NHR}{\parallel}}$ und $M-C\overset{O}{\underset{NR_2}{\parallel}}$ (M = Übergangsmetall), je nachdem, ob man bei den Darstellungsweisen von flüssigem NH_3 , primären bzw. sekundären Aminen ausgeht. Dieser Verbindungstyp läßt sich unmittelbar mit den von Th. Kruck und M. Noack ¹⁾ beschriebenen Carboalkoxo-carbonyl-metall-Verbindungen mit der $-C\overset{O}{\underset{OR}{\parallel}}$ -Gruppe vergleichen, die bei der Umsetzung von kationischen Metallcarbonyl-Komplexen mit der Base RO^- entstehen.

Bereits 1965 erhielt R.J. Angelici ²⁾ durch die Reaktion von $Mn(CO)_5Br$ mit NH_2CH_3 eine Verbindung der Bruttozusammensetzung $MnC_7H_9O_5N_2$, die von D.M. Chipman und R.A. Jacobson ³⁾ durch Röntgenstrukturanalyse als Carbamoyl-methylamin-tetracarbonyl-mangan(+I), $cis-Mn(CO)_4(NH_2CH_3)CONHCH_3$, identifiziert wurde. Kurz darauf teilten R.J. Angelici und D.L. Denton ⁴⁾ die IR-, 1H -NMR- und Massenspektren dieses Komplexes mit.

Etwas später konnten durch Umsetzung von kationischen Metallcarbonyl-Verbindungen bzw. kationischen π -Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexen mit Aminen weitere Carbamoylderivate erhalten werden (Tab. 1).

1) Th. Kruck und M. Noack, Chem.Ber. 97, 1693 (1964).

2) R.J. Angelici, Chem.Comm. 1965, 486.

3) D.M. Chipman und R.A. Jacobson, Inorg.Chim.Acta 1, 393 (1967).

4) R.J. Angelici und D.L. Denton, Inorg.Chim.Acta 2, 3 (1968).

Tab. 1: Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit der CONHR- und CONR₂-Gruppe und deren Ausgangsverbindungen

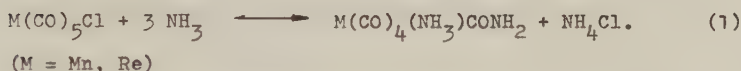
Ausgangsverbindung	Carbamoylverbindung
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}]\text{Br}$	$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{R})\text{CONHR}$ 4)
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}]\text{PF}_6$	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{R})\text{CONHR}$ 5)
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CONR}_2$ 6)
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CONR}_2$ 6)
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONHR}$ 7)
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CONR}_2$ 8)

Es sei erwähnt, daß R.B. King ⁹⁾ bereits 1963 den ersten Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplex, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, auf grundsätzlich anderem Wege, nämlich aus $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ und Diäthylcarbamoylchlorid, $\text{ClCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, darstellen konnte.

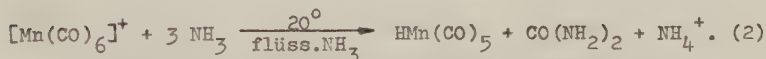
H. Behrens und Mitarbeiter ^{10) 11)} konnten zeigen, daß sich durch Reaktion der Halogenopentacarbonyl-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$

-
- 5) R.J. Angelici und A.E. Kruse, J.Organometal.Chem. 22, 461 (1970).
- 6) W. Jetz und R.J. Angelici, J.Amer.Chem.Soc. 94, 3799 (1972).
- 7) L. Busetto und R.J. Angelici, Inorg.Chim.Acta 2, 391 (1968).
- 8) A.E. Kruse und R.J. Angelici, J.Organometal.Chem. 24, 231 (1970).
- 9) R.B. King, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1918 (1963).
- 10) H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R.J. Lampe, J.Organometal.Chem. 34, 367 (1972).
- 11) H. Behrens, E. Lindner und P. Päßler, Z.anorg.allg.Chem. 365, 137 (1969).

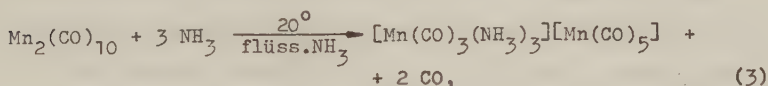
(M = Mn, Re) mit flüssigem NH_3 entsprechende Carbamoyl-ammin-tetracarbonyl-metall(+I)-Verbindungen mit der $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{O}$ -Gruppe bilden:



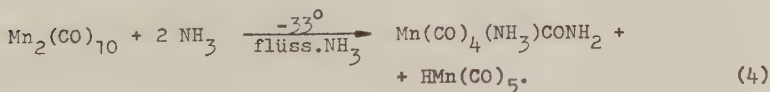
Bereits 1967 postulierten H. Behrens und Mitarbeiter ¹²⁾ die Bildung der Carbamoylverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ als nicht isolierbare Zwischenstufe bei der Umsetzung des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kations mit flüssigem NH_3 , die zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ unter gleichzeitiger Bildung von Harnstoff führt:



Während sich $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3 bei 20°C unter Valenzdisproportionierung zu Triammin-tricarbonyl-mangan(+I)-pentacarbonyl-manganat(-I) umsetzt ¹²⁾,



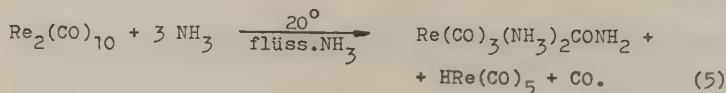
erhält man nach neuen Versuchen von H. Schlenker ¹³⁾ bei -33°C den Carbamoylkomplex $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$:



12) H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z.anorg.allg.Chem. 349, 247 (1967).

13) H. Behrens und H. Schlenker, unveröffentlichte Ergebnisse.

Bei der Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3 wurde die entsprechende Carbamoyl-tricarbonyl-Verbindung des Rheniums $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ ¹³⁾ isoliert:



Durch neuere Untersuchungen von H. Behrens und Mitarbeitern ^{14) 15)} konnten durch Umsetzung kationischer π -Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexe mit flüssigem NH_3 weitere Carbamoylderivate zugänglich gemacht werden, die in Tab. 2 zusammengefaßt sind.

Tab. 2: Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Molybdäns und Eisens mit der CONH_2 -Gruppe und deren Ausgangsverbindungen

Ausgangsverbindung	Carbamoylverbindung
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ ¹⁴⁾
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$ ¹⁵⁾
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{J}$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ ¹⁵⁾
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$ ¹⁵⁾
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{Cl}$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ ¹⁵⁾
$[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$	$(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$ ¹⁵⁾

(Ph = C_6H_5)

14) H. Behrens und A. Pfister, unveröffentlichte Ergebnisse.

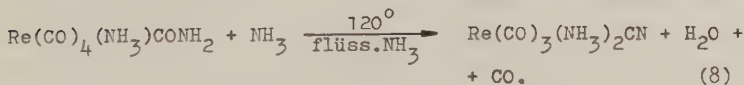
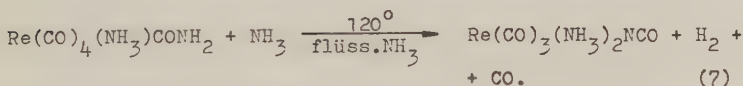
15) J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger, J.Organometal. Chem. 46, 119 (1972).

Bemerkenswerterweise entsteht bei der Umsetzung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$ mit flüssigem NH_3 nicht die erwartete Carbamoylverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CONH}_2$, sondern der Hydridokomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ neben NH_4NCO ¹⁴⁾:



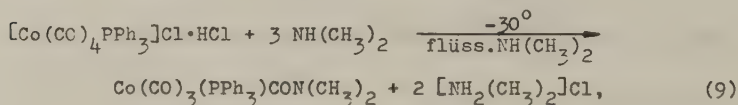
Diese Reaktion zeigt, daß die Bildung von Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen nicht nur von der Reaktionstemperatur (Gl. 3 und Gl. 4), sondern auch davon abhängt, ob CO-Gruppen in der kationischen Ausgangsverbindung durch andere Liganden, z.B. PPh_3 , substituiert sind. So kann man feststellen, daß die Stabilität von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen größer wird, wenn in den kationischen Ausgangsverbindungen ein oder mehrere CO-Gruppen durch Phosphinliganden ersetzt werden.

Von besonderem Interesse sind auch die Reaktionen einiger Carbamoylverbindungen in flüssigem NH_3 , die speziell bei höheren Temperaturen, zur Bildung von Isocyanato- bzw. Cyanokomplexen führen ¹¹⁾:

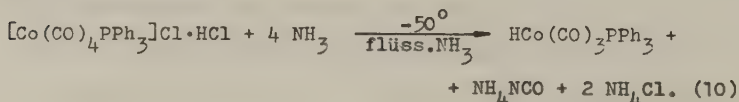


Somit sind Carbamoylverbindungen mit der $-\text{CONH}_2$ -Gruppe wesentlich unbeständiger als diejenigen mit einer $-\text{CONHR}$ - oder

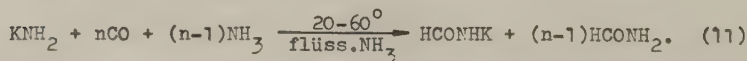
-CONR₂-Gruppierung, die viel weniger zu solchen Sekundärreaktionen neigen. So ist es charakteristisch, daß sich [Co(CO)₄PPh₃]Cl·HCl mit dem sekundären Amin NH(CH₃)₂ zu einem relativ stabilen Carbamoylkomplex umsetzt ¹⁶⁾,



während mit flüssigem NH₃ ein solcher selbst bei tiefen Temperaturen nicht mehr isoliert werden kann. Vielmehr erfolgt in diesem Falle Bildung des Hydridokomplexes HCo(CO)₃PPh₃ neben NH₄NCO ¹⁶⁾:



Eine bemerkenswerte Parallele zu diesen Reaktionen sind die von H. Behrens und E. Ruyter ¹⁷⁾ beschriebenen Umsetzungen von CO mit KNH₂ in flüssigem NH₃. Bei einem Molverhältnis KNH₂:CO kleiner als 1:1 entstehen bei 20-60°C Formamid und Kaliumformamid nebeneinander:



Diese Reaktion entspricht der Carbamoylbildung von Metall-carbonyl-Komplexen in flüssigem NH₃ (z.B. Gl. 1).

¹⁶⁾ H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann, J.Organometal. Chem. **46**, 139 (1972).

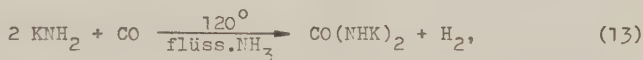
¹⁷⁾ H. Behrens und E. Ruyter, Z.anorg.allg.Chem. **349**, 258 (1967).

Dagegen bilden sich bei einem Molverhältnis $\text{KNH}_2:\text{CO}$ größer als 1:1 und Reaktionstemperaturen von $40-60^\circ\text{C}$, gemäß,



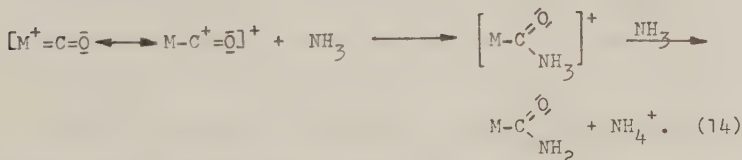
Kaliumcyanat und Wasserstoff, analog den Isocyanatverbindungen im Sinne von Gl. 7.

Steigert man schließlich die Reaktionstemperatur auf 120°C , so wird Dikaliumharnstoff erhalten,



was in völliger Übereinstimmung mit der Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ mit flüssigem NH_3 steht, bei der der Hydridokomplex $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und Harnstoff gemäß Gl. 2 erhalten wird.

Die Bildung der Carbamoylgruppe wird durch den nucleophilen Angriff des NH_3 oder des betreffenden Amins auf das positive Kohlenstoffatom eines CO-Liganden eingeleitet. Anschließend wird ein Proton eliminiert, das durch NH_3 als NH_4^+ gebunden wird:



(M = Metallcarbonylrest)

Bei den kovalenten Halogenocarbonylen, wie z.B. $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (M = Mn, Re), erfolgt primär Bildung der kationischen Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{Cl}$. So konnten H. Behrens und P. Päßler¹⁸⁾

18) H. Behrens und P. Päßler, Z.anorg.allg.Chem. 365, 123 (1969).

bei der Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit KSCN in flüssigem NH_3 die Bildung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{SCN}$ nachweisen. Dieses bei der Carbamoylbildung als Zwischenprodukt postulierte, hexakoordinierte Kation konnte allerdings nicht als Chlorid, sondern nur mit dem stabilisierenden Thiocyanat-Anion gefaßt werden.

Da die CO-Kraftkonstanten ein Maß für die Elektronendichte am C-Atom sind, folgerten D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg ¹⁹⁾, daß bei sonst gleichen Bedingungen Carbonylverbindungen mit größerer CO-Kraftkonstante einem nucleophilen Angriff auf das C-Atom leichter zugänglich sind als solche mit kleineren Kraftkonstanten.

Unter Zugrundelegung dieser Gesichtspunkte unterteilte R.J. Angelici ²⁰⁾ die Metallcarbonyl-Komplexe in Bezug auf ihre Tendenz zur Carbamoylbildung in 3 Gruppen:

1. bei Kraftkonstanten kleiner als $16 \text{ mdyn/\AA}$ erfolgt mit Aminen keine Carbamoylbildung,
2. bei Kraftkonstanten zwischen 16 und $17,2 \text{ mdyn/\AA}$ liegt eine Gleichgewichtsreaktion vor, d.h. die Carbamoylbildung läßt sich nur spektroskopisch in Lösung nachweisen,
3. bei Kraftkonstanten größer als $17,2 \text{ mdyn/\AA}$ ist keine Rückreaktion feststellbar, d.h. es kommt zur quantitativen Carbamoylbildung mit isolierbaren Produkten.

19) D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, Inorg.Chem. 9, 1691 (1970).

20) R.J. Angelici und L.J. Blacik, Inorg.Chem. 11, 1754 (1972).

Weniger genau als aus den Kraftkonstanten lassen sich Voraussagen über die Bildung von Carbamoylkomplexen aus den $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen endständiger CO-Liganden treffen. So konnte R.J. Angelici ²⁰⁾ zeigen, daß Amine nur dann Reaktionen mit Carbonylverbindungen eingehen, wenn deren $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen über 2000 cm^{-1} liegen, was bei den von ihm eingesetzten kationischen Carbonylkomplexen stets der Fall war. Diese Voraussetzung muß auch bei den entsprechenden Umsetzungen mit flüssigem NH_3 gegeben sein.

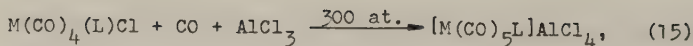
Daher werden zur Darstellung neuer Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums sowohl in der Literatur bereits beschriebene als auch noch nicht bekannte Kationkomplexe mit 6, 5 oder 4 CO-Gruppen eingesetzt, die diese Bedingungen erfüllen.

I. Darstellung und Eigenschaften neuer kationischer Komplexe

des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ und $[\text{M}(\text{CO})_4\text{D}]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re ; $\text{L} = \text{PPh}_3$, PEt_3 ; $\text{D} = \text{bipy}$) und der Ausgangsverbindungen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re)

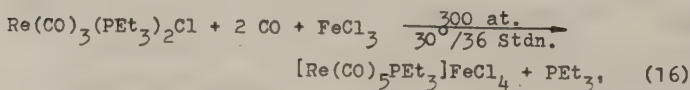
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{AlCl}_4$ und $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{AlCl}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re) werden nach Th. Kruck und M. Höfler ²¹⁾ durch Hochdrucksynthese bei 300 at. CO-Druck gemäß,

21) Th. Kruck und M. Höfler, Chem.Ber. 96, 3035 (1963).



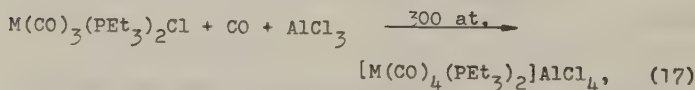
(M = Re; L = PPh₃ : 30°C/50 Stdn.)

(M = Mn; L = PEt₃ : 90°C/20 Stdn.)

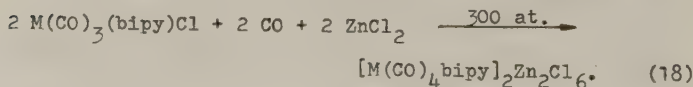


dargestellt und anschließend mit NH₄PF₆ in Methanol in die wesentlich stabileren Hexafluorophosphate überführt.

Auf ähnlichem Wege erhält man auch die in der Literatur noch nicht beschriebenen kationischen Tetracarbonylderivate [M(CO)₄(PEt₃)₂]⁺ und [M(CO)₄bipy]⁺ (M = Mn, Re) wobei als Halogenacceptor für die ersteren AlCl₃ und für die letzteren ZnCl₂ verwendet wird:



(M = Mn : 30°C/2 Stdn.; M = Re : 40°C/7 Stdn.)



(M = Mn : 80°C/70 Stdn.; M = Re : 60°C/70 Stdn.)

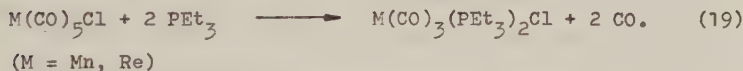
Die Darstellung von [Mn(CO)₄(PEt₃)₂]AlCl₄ kann auch unter Normaldruck in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur innerhalb 90 Min. erfolgen.

Bei den kationischen Komplexen [M(CO)₄(PEt₃)₂]⁺ (M = Mn, Re) sind sowohl cis- als auch trans-Anordnung der Phosphinliganden denkbar. Bemerkenswerterweise erhält man das Kation

$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]^+$ stets in der trans-Form, während die Hochdrucksynthese ohne Lösungsmittel mit AlCl_3 als Halogenacceptor ausschließlich zum cis- $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]^+$ führt.

Dagegen wird bei der gleichen Reaktion, lediglich mit Benzol als Lösungsmittel und FeCl_3 als Halogenacceptor $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$ gebildet (Gl. 16).

Die für diese Synthese benötigten kovalenten PEt_3 -Komplexe erhält man durch Substitution von $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit PEt_3 in Äthanol bei 60 bzw. 80°C:



In den neu dargestellten kationischen Komplexen wird das Anion stets durch PF_6^- ersetzt, was nicht nur wegen der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit, sondern auch hinsichtlich der späteren Umsetzung mit flüssigem NH_3 von Vorteil ist.

Die hellgelben Mangan- und farblosen Rheniumkomplexe sind gegenüber Luftsauerstoff, Wasser und nichtoxydierenden Säuren stabil.

Die Verbindungen sind in CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und THF kaum, in CH_2Cl_2 und CHCl_3 mäßig und in Aceton gut löslich, so daß man aus Aceton/Äther umfällen kann.

IR-Spektren von $[M(CO)_5L]^+$ ($M = Mn, Re; L = PPh_3, PEt_3$)

Die IR-Spektren der in Aceton bzw. CH_2Cl_2 gelösten kationischen Triphenyl- bzw. Triäthylphosphin-pentacarbonylmangan- bzw. -rhenium-Verbindungen $[M(CO)_5L]PF_6$ zeigen meist 3 $\nu(CO)$ -Banden (Tab. 3) bei ca. 2150, 2090 und 2050 cm^{-1} . Entsprechend einer C_{4v} -Symmetrie erwartet man 3 IR-aktive $\nu(CO)$ -Absorptionen ($2 A_1 + E$). Die intensitätsstärkste Bande bei 2050 cm^{-1} kann deshalb einer Schwingung der Rasse E zugeordnet werden. Manchmal wird zusätzlich eine weitere Bande beobachtet. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die eigentlich IR-verbotene B_1 -Absorption. Hierfür finden sich zahlreiche Beispiele in der Literatur ²²⁾.

In allen Festkörper-KBr-Spektren der genannten Verbindungen beobachtet man weiterhin bei ca. 3000 cm^{-1} mehrere schwache Absorptionen, die den $\nu(CH)$ -Valenzschwingungen des PPh_3 - bzw. PEt_3 -Liganden entsprechen. Ferner zeigen sich die charakteristischen Absorptionen für die Deformationsschwingungen der PPh_3 - bzw. PEt_3 -Gruppe im Bereich von 1500 - 1380 cm^{-1} und die intensitätsstarke Bande des PF_6 -Anions bei ca. 840 cm^{-1} .

Das $[Mn(CO)_5PPh_3]PF_6$ wurde bereits von Th. Kruck und M. Höfler ²¹⁾ beschrieben, jedoch fehlten bisher IR-spektroskopische Angaben.

Die langwelligen Spektren der 4 Verbindungen $[M(CO)_5L]PF_6$ ($M = Mn, Re; L = PPh_3, PEt_3$) sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Eine genaue Zuordnung der Banden im Bereich von 700 - 500 cm^{-1} kann wegen Überlagerungen der $\delta(MCO)$ und $\nu(PC)$ nicht erfolgen.

22) D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold (Publishers) Ltd. London, 1967.

Tab. 2: Charakteristische Absorptionen der Verbindungen $[M(CO)_5]_n$ im kurzwelligen IR-Bereich ($\nu = \text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}} = \text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}} = \text{cm}^{-1}$); Proportionen in cm^{-1}

	$\nu = \text{cm}^{-1}$		Phase		Vergleich:
	Phase		Phase		
	fest/Fl.	$\nu_{\text{C}}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	fest/Fl.	$\nu_{\text{C}}/\text{Aceton}$	
$[\text{Cr}(\text{CO})_5]_n$	2170 m	2142 m	2160 st	2160 m	} $\nu(\text{C})$ 2160
	2090 s, sch	2090 sch	2110 m, sch	2095 s, sch	
	2070 sst		2070 sst, sch		
	2142 sst	2130 sst	2050 sst	2050 sst	} $\nu(\text{CO})$ $\nu(\text{CO})$
	1685 s		1485 m		
		1440 m	1440 s-sb		

	M = Mn		M = Re		Zuordnung
	Phase		Phase		
	fest/KBr	Lsg./ CH ₂ Cl ₂	fest/KBr	Lsg./ Aceton	
[M(CO) ₅ Pt ₃] ^{PF₆}	2990 s		2980 s		$\left. \begin{array}{l} \nu(\text{CH}) \\ \nu(\text{CO}) \\ 2 A_1 + E \end{array} \right\}$ $\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$
	2960 s		2942 s		
	2900 ss		2890 s		
	2145 m	2150 m	2158 m	2155 s	
	2090 Sch	2090 Sch	2090 s, Sch	2090 s, Sch	
	2060 sst	2050 sst	2055 sst	2049 sst	
	2045 Sch		2030 sst		
	1468 s		1468 s		
	1436 s		1435 s		
	1393 s		1390 s		

Tab. 4: Charakteristische Absorptionen der Verbindungen

$[M(CO)_5L]PF_6$ im langwelligen IR-Bereich ($M = Mn, Re$;
 $L = PPh_3, PEt_3$; Absorptionen in cm^{-1})

	M = Mn	M = Re	Zuordnung
	Nujol/Susp.	Nujol/Susp.	
$[M(CO)_5PPh_3]PF_6$	655 st		$\left. \begin{array}{l} \delta(MCO) + \\ \gamma(P-C_6H_5) \end{array} \right\}$
	630 sst		
	618 st Sch]	618 s	
		603 sst	
		580 sst	
	560 st	560 sst	
	525 st	527 sst	
	510 m-st	512 m	
	500 m	500 m	
	464 s-m	467 s-m	
	453 s-m	450 s	$\left. \begin{array}{l} \nu(P-C_6H_5) + \\ \nu(MC) \end{array} \right\}$
	431 s-m	442 s-m	
	417 s	419 m	
$[M(CO)_5PEt_3]PF_6$	395 s	365 sst	
	670 s Sch]		$\left. \begin{array}{l} \nu(PC_{aliph.}) + \\ \delta(MCO) \end{array} \right\}$
	658 sst		
	635 sst	635 s	
		604 st	
		571 m	
	561 st	558 st	
		518 s	
	450 m-st]		$\left. \begin{array}{l} \nu(MC) + \\ \delta(CCP) \end{array} \right\}$
	433 s Sch]	428 s	
		418 s	
	413 s-m	405 s	
	390 s	395 ss	
		370 st	

IR-Spektren der Verbindungen $M(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ ($M = Mn, Re$)

Die beiden Komplexe $Mn(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ und $Re(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ zeigen im Bereich der $\nu(CO)$ -Valenzschwingungen jeweils 3 Banden bei ca. 2020, 1940 und 1890 cm^{-1} (Tab. 5). Die im Festkörperspektrum des $Re(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ beobachtete Aufspaltung der beiden längerwelligen Absorptionen ist vermutlich auf Kristall-Effekte zurückzuführen.

Koordinationspolyeder vom Typ $M(CO)_3P_2X$ ($M = Mn, Re; X = Cl$) geben grundsätzlich Anlaß zu 3 isomeren Formen, die alle jeweils 3 IR-aktive $\nu(CO)$ -Valenzschwingungen zeigen sollten.

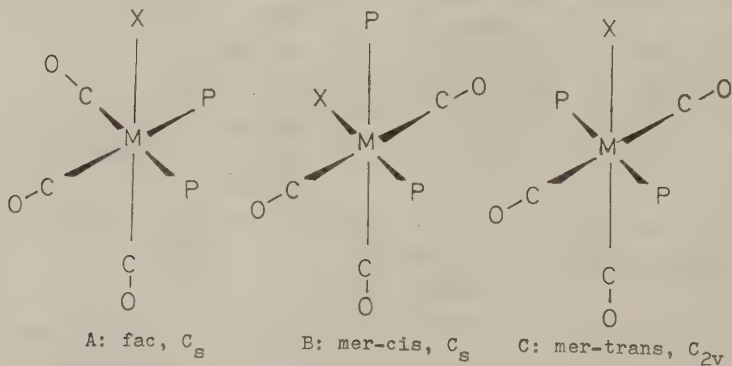


Abb. 1: Strukturmöglichkeiten für $M(CO)_3P_2X$

Die Formen A und B besitzen C_s -Symmetrie und enthalten die 3 CO-Gruppen in einer faciaalen (A) bzw. meridionalen Anordnung (B). Diese beiden Isomere lassen sich nach L.E. Orgel ²³⁾ auf Grund der Methode der oszillierenden Dipole unterscheiden.

23) L.E. Orgel, Inorg.Chem. 1, 25 (1962).

Für das fac-Isomere (A) sind 3 gleich intensive $\nu(\text{CO})$ -Valenzabsorptionen zu erwarten, während das mer-Isomere (B) eine schwache und 2 starke $\nu(\text{CO})$ -Banden geben sollte. In den Spektren der in CH_2Cl_2 gelösten Verbindungen (Tab. 5) treten beim $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ 3 gleich intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, bei der Manganverbindung dagegen 2 intensive Hauptabsorptionen und eine schwache kürzerwellige Bande auf.

Demnach liegt $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ vermutlich in der Struktur (A) vor. Dagegen sind für die analoge Manganverbindung die Strukturen (B) und (C) mit meridionaler Anordnung der CO-Gruppen wahrscheinlicher. Da beide Isomere jeweils 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden im Lösungsspektrum entsprechend einer C_s ($2 A' + A''$)- bzw. C_{2v} ($2 A_1 + B_1$)-Symmetrie zeigen sollten, darüber hinaus aber auch noch gleiche Intensitätsverteilung der Banden zu erwarten ist, kann eine Entscheidung, welche der beiden Formen (B) bzw. (C) tatsächlich vorliegt, alleine durch die IR-Spektren nicht getroffen werden. Deshalb wurden von den beiden Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Dabei zeigte sich im Falle der Rheniumverbindung ein scharfes Singulett, während bei der Manganverbindung 2 Signale mit einem Frequenzunterschied von 621 Hz und einem Integrationsverhältnis von 1:1 auftreten.

Damit läßt sich dem $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ eindeutig eine Struktur mit facialer Anordnung der CO-Liganden zuschreiben, denn die mer-trans Form (C) würde zwar im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls nur ein Singulett ergeben, aber das IR-Spektrum sollte

3 Banden unterschiedlicher Intensität zeigen.

Dem $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ kann man direkt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum eine mer-cis-Anordnung der PET_3 - und des Cl -Liganden zuordnen, da dies die einzige Struktur mit magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratomen ist. Dies ist deshalb überraschend, weil nach Untersuchungen von E.W. Abel und G. Wilkinson ²⁴⁾ sowie R.J. Angelici und Mitarbeitern ²⁵⁾ zweifach Phosphin-substituierte Halogeno-tricarbonyl-mangan-Verbindungen bevorzugt in der mer-trans-Form, der thermodynamisch stabileren, auftreten. P.K. Maples und C.S. Kraihanzel ²⁶⁾ konnten mit Hilfe von ^1H -NMR-Untersuchungen für die ähnlich gebauten Verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CO}-, \text{CH}_3-$) eine mer-trans-Anordnung der Liganden nachweisen, deren charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2010 (ss), 1920 (st) und 1896 (st) cm^{-1} liegen. Dabei ist der geringere Frequenzabstand bei beiden längerwelligen Absorptionen zu beachten, der im Falle des $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CH}_3$ 20 cm^{-1} , beim $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ dagegen 47 cm^{-1} (Tab. 5) beträgt.

Die Spektren der Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) zeigen im langwelligen IR-Bereich eine Vielzahl von Banden. Obwohl der PET_3 -Rest, wie ähnliche andere Phos-

24) E.W. Abel und G. Wilkinson, J.Chem.Soc. 1959, 1501.

25) R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poë, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2215 (1963).

26) P.K. Maples und C.S. Kraihanzel, J.Amer.Chem.Soc. 90, 6645 (1968).

phine ²⁷⁾, nur wenig intensive Banden zwischen 700 und 250 cm^{-1} zeigt, können die zu erwartenden $\delta(\text{MCO})$ - bzw. $\nu(\text{MC})$ -Absorptionen nicht eindeutig zugeordnet werden (Tab. 5). Lediglich bei der $\nu(\text{MCl})$ -Bande ist eine genaue Zuordnung möglich.

27) J.H.S. Green, Spectrochim.Acta 24A, 137 (1968).

Tab. 5: Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe $M(CO)_3(PET_3)_2Cl$
 (M = Mn, Re; $PET_3 = P(C_2H_5)_3$; Absorptionen in cm^{-1})

$Mn(CO)_3(Pet_3)_2Cl$			$Re(CO)_3(Pet_3)_2Cl$		
Phase		Zu- ordnung	Phase		Zu- ordnung
fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2		fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	
2980 s		} v(CH)	2980 s		} v(CH)
2942 s			2950 s		
2920 s			2915 ss		
2890 s			2885 s		
2017 s-m	2020 s	} v(CO) 2A' + A''	2017 sst	2027 sst	} v(CO) 2A' + A''
1938 sst	1942 sst		1940 st	1940 sst	
			1930 st		
1888 st	1895 st		1885 st	1893 sst	
1460 s-m		$\delta(CH_3)_{as}$	1462 s		$\delta(CH_3)_{as}$
1423 s-m		$\delta(CH_2)$	1425 s		$\delta(CH_2)$
1382 s		$\delta(CH_3)_{sym}$	1380 s		$\delta(CH_3)_{sym}$
Nujol/Susp.			Nujol/Susp.		
675 s, Sch]		} $\delta(MCO)$ + v(CP)	631 st		} $\delta(MCO)$ + v(CP)
667 m, Sch]			620 m-st, Sch		
651 st			598 m-st		
641 st			538 m		
625 m			518 st		
560 s		} v(MC)	475 s-m		v(MC)
526 s			456 s-m		$\delta(MCO)$
475 st			410 st		v(MC)
410 m		} $\delta(CCP) +$	368 s		} $\delta(CCP) +$
380 s			341 s		
342 s		$\delta(PC_2)$	285 m		$\delta(PC_2)$
285 s		v(MCl)			v(MCl)
273 s, Sch]		$\delta(PC_2)$	278 s-m, Sch]		$\delta(PC_2)$

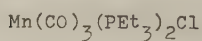
Massenspektren von $M(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ ($M = Mn, Re$)

Die Verbindung $Mn(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ ($Et = C_2H_5$) kann einwandfrei durch ihr Molekülion ($m/e = 410$; bezogen auf ^{35}Cl) identifiziert werden (Fragmentierungsschema 1). Man beobachtet einerseits die sukzessive Eliminierung von 3 CO-Gruppen, die zum $Mn(PEt_3)_2Cl^+$ führt und andererseits Cl-Abspaltung unter Bildung des Ions $Mn(CO)_3(PEt_3)_2^+$, das in der Folge vollständig decarbonyliert wird.

Die Ionen $Mn(CO)(PEt_3)(PEt)Cl^+$ ($m/e = 296$) und $Mn(CO)PEt_3Cl^+$ ($m/e = 236$) weisen darauf hin, daß Abspaltungen von PEt_3 -Gruppen und Teilfragmentierungen am komplexgebundenen Phosphinliganden bereits vor der Eliminierung sämtlicher CO-Moleküle stattfinden. Die weitere Fragmentierung der CO-freien Ionen $Mn(PEt_3)_x^+$ und $Mn(PEt_3)_xCl^+$ ($x = 2, 1$) erfolgt bevorzugt unter Abspaltung von C_2H_5 - und C_2H_4 -Gruppen. Alle wesentlichen manganhaltigen Fragmente sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

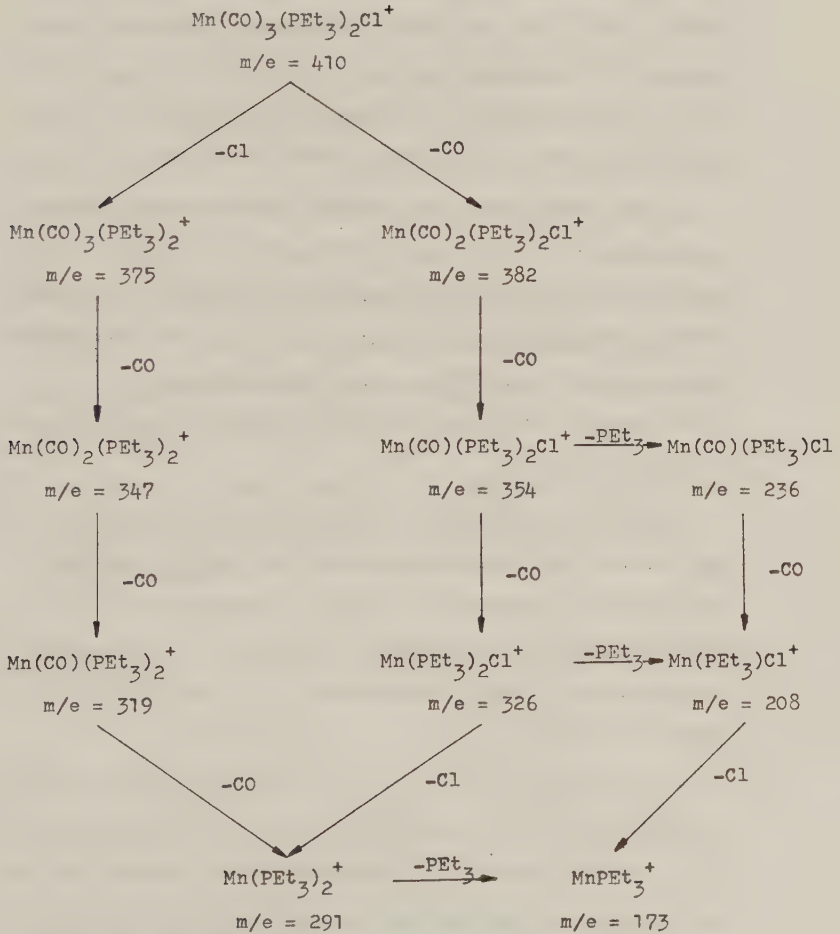
Beim entsprechenden Rheniumkomplex $Re(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ findet einerseits ebenfalls vollständige Decarbonylierung des Molekülions zum $Re(PEt_3)_2Cl^+$ statt, andererseits wird die primäre Eliminierung von Chlor nicht beobachtet. Dagegen setzt die Fragmentierung des Phosphinliganden schon beim Molekülion ein, so daß C_2H_5 - und C_2H_4 -Abspaltungen bereits im oberen Massenbereich zu starken Überlagerungen der Fragmente führen. Deshalb sind zweifelsfreie Zuordnungen und Aufstellung eines Fragmentierungsschemas nicht möglich, zumal sich C_2H_4 und CO in ihrer Masse nicht unterscheiden.

Tab. 6: Charakteristische Peaks im Massenspektrum von



Ion	m/e	rel. Int. %
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}^+$	410	1.4
$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PET}_3)_2\text{Cl}^+$	382	0.1
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2^+$	375	1.4
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_3)_2\text{Cl}^+$	354	1.8
$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PET}_3)_2^+$	347	0.3
$\text{Mn}(\text{PET}_3)_2\text{Cl}^+$	326	28.3
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_3)_2^+$	319	1.1
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_3)(\text{PET})\text{Cl}^+$	296	2.1
$\text{Mn}(\text{PET}_3)_2^+$	291	8.3
$\text{Mn}(\text{PET}_3)(\text{PET}_2)^+$	262	1.6
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_3)\text{Cl}^+$	236	3.7
$\text{Mn}(\text{PET}_3)\text{Cl}^+$	208	100.0
$\text{Mn}(\text{PET}_2\text{H})\text{Cl}^+$	180	2.6
$\text{Mn}(\text{PET}_2)\text{Cl}^+$	179	7.9
MnPET_3^+	173	35.5
$\text{Mn}(\text{PETH})\text{Cl}^+$	151	3.3
$\text{Mn}(\text{PET})\text{Cl}^+$	150	6.1
MnPET_2H^+	145	4.5
MnPET_2^+	144	1.5
Mn^+	55	319.4

Fragmentierungsschema 1: $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}^+$



IR-Spektren von $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)_2]^+$ und $[\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}]^+$

(M = Mn, Re)

Das IR-Spektrum des kationischen Komplexes

$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)_2]\text{PF}_6$ zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich im wesentlichen nur eine intensitätsstarke Bande bei ca. 1995 cm^{-1} , was eindeutig einer trans-Anordnung der beiden PET_3 -Gruppen im Koordinationsoktaeder zugeschrieben werden kann (Tab. 7).

Dagegen treten im CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum der entsprechenden Rheniumverbindung $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)_2]\text{PF}_6$ 4 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf. Damit kann für die beiden PET_3 -Liganden eine cis-Anordnung (Punktgruppe C_{2v}) angenommen werden. Bemerkenswerterweise kann man selbst nach mehrstündigem Erhitzen in Aceton keine Isomerisierung des cis- $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)_2]^+$ in das trans-Produkt beobachten.

Daraus kann man folgern, daß durch den größeren Atomradius des Rheniums die trans-dirigierende Wirkung der CO-Gruppen die sterische Hinderung der beiden cis-koordinierten PET_3 -Liganden überwiegt. Beide PET_3 -haltigen Komplexe weisen 3 charakteristische Liganden-Absorptionen bei 1460 , 1420 und 1385 cm^{-1} auf (27).

Die Spektren der in CH_2Cl_2 bzw. Aceton gelösten Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$ (M = Mn, Re) zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwischen 2125 und 1970 cm^{-1} 4 charakteristische Banden, wie sie für kationische Tetracarbonyl-mangan(+I)- bzw. -rhenium(+I)-Komplexe zu erwarten sind (Tab. 7). Im Koordinationsoktaeder

solcher Verbindungstypen sind 2 benachbarte Ligandenplätze (cis) durch den zweizähligen Liganden besetzt. Entsprechend einer C_{2v} -Symmetrie sollten 4 IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ($2 A_1 + B_1 + B_2$) zu beobachten sein.

Die Spektren des $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$ stimmen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mit denjenigen überein, die Th. Kruck und M. Noack ¹⁾ für das $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{phen}]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ angegeben haben. Die in den Festkörperspektren beobachtete Aufspaltung der Bande bei 1986 cm^{-1} kann auf Festkörpereffekte zurückgeführt werden.

Schließlich sei noch vermerkt, daß die beiden bipy-haltigen Komplexe eine charakteristische Bande bei 760 cm^{-1} ²⁸⁾ zeigen, die einer out-of-plane (CH)-Deformationsschwingung des Bipyridyls zuzuordnen ist.

Allen Tetracarbonyl-Komplexen ist im Festkörperspektrum die charakteristische Absorption des PF_6^- -Anions bei ca. 840 cm^{-1} gemeinsam.

28) H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, J.Organometal. Chem. 22, 439 (1970).

Tab. 7: Charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Verbindungen

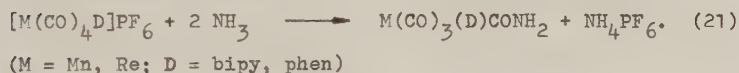
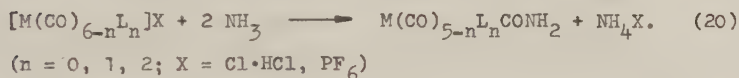
$[\text{M}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2]\text{PF}_6$ und $[\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) im kurzwelligen IR-Bereich (Absorptionen in cm^{-1})

	Phase			Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	Lsg./ Aceton	
$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2]\text{PF}_6$	2004 Sch 1982 sst 1960 m	2095 ss 2048 s 1995 sst		$\nu(\text{CO})$
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2]\text{PF}_6$	2115 s-m 2035 st 1992 st 1982 Sch 1968 st	2110 s 2025 m 2007 st 1995 Sch		$\nu(\text{CO})$ $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$	2120 m-st 2045 st 2028 st 1975 st 1965 m, Sch	2125 s 2048 st 2026 m-st 1986 m-st		$\nu(\text{CO})$ $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$	2122 s-m 2009 st, b 1978 st 1967 m-st, Sch		2125 s 2033 sst 2010 st 1970 st	$\nu(\text{CO})$ $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$

II. Darstellung und Eigenschaften neuer Carbamoyl-carbonyl-

Komplexe des Mangans und Rheniums

Bringt man kationische Verbindungen des Typs $[M(CO)_6]^+$, $[M(CO)_5L]^+$, $[M(CO)_4L_2]^+$ und $[M(CO)_4D]^+$ ($M = Mn, Re$; $L = PPh_3, PEt_3$; $D = bipy, phen$) mit flüssigem NH_3 zur Umsetzung, so erfolgt, ohne Eliminierung von CO, Bildung von Carbamoyl-carbonyl-metall(+I)-Komplexen:



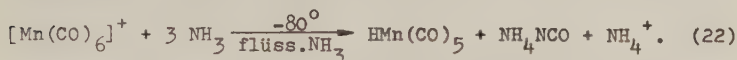
In Tab. 8 sind die neuen Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums zusammengestellt, die durch Umsetzung der kationischen Carbonylkomplexe mit flüssigem NH_3 erhalten werden konnten.

Tab. 8: Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Mangans
und Rheniums und ihre Ausgangsverbindungen

Ausgangsverbindung	Carbamoylverbindung
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ²⁹⁾	-----
$[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ²⁹⁾	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ ²¹⁾	$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{PF}_6$	-----
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{PF}_6$	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$
$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ²¹⁾	$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ²¹⁾	$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$
$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$	$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$	$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$	$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$	$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{phen}]\text{PF}_6$ ²¹⁾	$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CONH}_2$

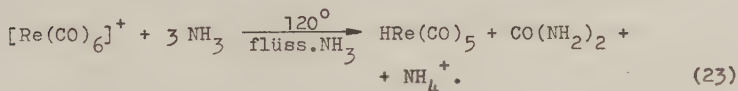
29) Th. Kruck und M. Noack, Chem.Ber. 96, 3028 (1963).

Das unsubstituierte $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kation setzt sich mit flüssigem NH_3 bei -80°C und sehr kurzer Reaktionszeit zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und NH_4NCO um:

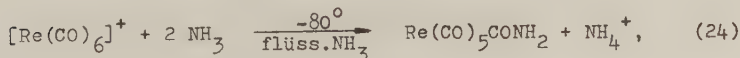


Selbst unter diesen extremen Versuchsbedingungen ist es also nicht möglich, den von H. Behrens und Mitarbeitern¹²⁾ seinerzeit postulierten Carbamoyl-pentacarbonyl-Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ als Zwischenstufe zu isolieren. Die Reaktion läuft somit bei -80°C wie bei 20°C (Gl. 2) ab, nur daß anstelle von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ jetzt NH_4NCO gebildet wird.

Entsprechende Versuche mit dem $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kation bei $20-120^\circ\text{C}$ führen, wie bei der Manganverbindung, ebenfalls zu Carbonylhydrid unter gleichzeitiger Bildung von Harnstoff:



Dagegen erhält man bei -80°C und einer Reaktionsdauer von höchstens 10 Minuten die farblose, äußerst instabile, in flüssigem NH_3 bei -80°C relativ schwerlösliche Carbamoyl-pentacarbonyl-Verbindung $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$,



die sich durch ihr IR-, ^1H -NMR- und Massenspektrum eindeutig charakterisieren läßt. Auch die Reaktion mit HCl , die gemäß,

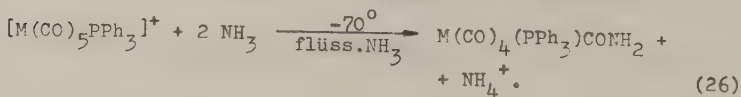


die Ausgangsverbindung zurückbildet, bestätigt die Existenz dieser Verbindung.

Die entsprechende N-alkyl-substituierte, recht stabile Verbindung $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONHCH}_3$ konnten R.W. Brink und R.J. Angelici ³⁰⁾ aus $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ und NH_2CH_3 im Molverhältnis 1:1 analysenrein gewinnen. Auch hier zeigt sich wieder der große Stabilitätsunterschied zwischen den Komplexen mit der CONH_2 - und der CONHR -Gruppe. Während nämlich die Lösungsspektren von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONHCH}_3$ ohne Schwierigkeit bei Raumtemperatur aufgenommen werden konnten, erfolgt im Falle des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ in Lösung bereits bei -60°C allmähliche Zersetzung.

Weiterhin ist es charakteristisch, daß die Rheniumkomplexe stets stabiler als die entsprechenden Manganverbindungen sind.

Die beiden Carbamoyl-ammin-tetracarbonyl-Komplexe $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und $\text{cis-Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ konnten, wie bereits erwähnt, aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in flüssigem NH_3 erhalten werden ^{10) 11)}. Bei der Umsetzung der Kationkomplexe $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$ bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$ mit flüssigem NH_3 (Reaktionszeit 10 bzw. 20 Minuten) ist es nun möglich, auch die entsprechenden phosphinsubstituierten, ebenfalls cis-konfigurierten Tetracarbonyl-Derivate darzustellen:



(M = Mn, Re)

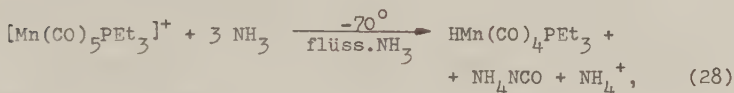
30) R.W. Brink und R.J. Angelici, *Inorg.Chem.* 12, 1062 (1973).

Während der hellgelbe Mangankomplex gemäß,

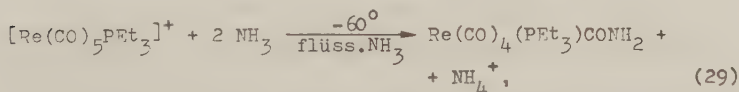


sehr leicht einer Redoxreaktion unterliegt, erweist sich die entsprechende farblose Rheniumverbindung als verhältnismäßig stabil.

Es ist charakteristisch, daß bei der Einwirkung von flüssigem NH_3 auf $[\text{Mn(CO)}_5\text{Pet}_3]^+$ selbst bei -70°C die Bildung eines Carbamoylkomplexes nicht beobachtet werden kann; vielmehr erfolgt gemäß,



quantitative Umsetzung zu $\text{HMn(CO)}_4\text{Pet}_3$ und NH_4NCO . Dagegen erhält man bei der Reaktion des entsprechenden Rheniumkomplexes $[\text{Re(CO)}_5\text{Pet}_3]^+$ mit flüssigem NH_3 , die bei -80°C schwerlösliche Carbamoylverbindung $\text{cis-Re(CO)}_4(\text{Pet}_3)\text{CONH}_2$,



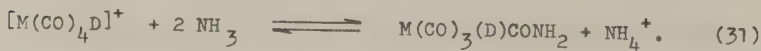
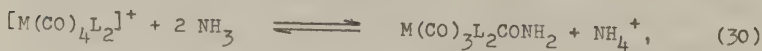
die sich bei -33°C in flüssigem NH_3 offenbar unter Bildung von $\text{HRe(CO)}_4\text{Pet}_3$ und NH_4NCO löst.

Auf Grund der IR-Spektren (S. 44) kann man in den 3 Carbamoyl-tetracarbonyl-Komplexen $\text{M(CO)}_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) und $\text{Re(CO)}_4(\text{Pet}_3)\text{CONH}_2$ eine cis-Anordnung der CONH_2 -Gruppe und des Phosphinliganden annehmen. Die Aufnahme eines Massenspek-

trums ist dagegen nur im Falle des $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)\text{CONH}_2$ möglich (S. 49).

Darüber hinaus konnten auch erstmalig die Massenspektren weiterer, in der Literatur bereits beschriebener cis-Carbamoyl-tetracarbonyl-Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NH}_2)\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}^{10}$, Re^{11}) aufgenommen werden (S. 49).

Durch erheblich größere Stabilität zeichnen sich die Carbamoyl-tricarbonyl-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re ; $\text{L} = \text{PPh}_3$, PET_3) und $\text{M}(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re ; $\text{D} = \text{bipy}$, phen) aus, die man durch Umsetzung der kationischen Tetracarbonyl-Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_4\text{D}]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re ; $\text{L} = \text{PPh}_3$, PET_3 ; $\text{D} = \text{bipy}$, phen) bei deutlich erhöhten Reaktionstemperaturen (bei Mn bis -33°C ; bei Re bis 60°C) und längeren Versuchszeiten (bis zu 60 Minuten) darstellen kann:



Infolge ihrer relativen Schwerlöslichkeit in flüssigem NH_3 lassen sich die erhaltenen Carbamoylkomplexe vom gleichzeitig entstandenen Ammoniumsalz, das in flüssigem NH_3 bekanntlich als Ammonosäure fungiert, abtrennen. Dies ist deswegen von Bedeutung, weil in sämtlichen Fällen auf Grund der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen in den Ausgangsverbindungen (nahe 2000 cm^{-1}), Gleichgewichtsreaktionen zu erwarten sind. Eine quantitative Bildung der Carbamoylkomplexe ist daher nur dann zu erwarten, wenn die NH_4^+ -Ionen aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

Von sämtlichen bisher beschriebenen Carbamoylkomplexen besitzen das hellgelbe $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ und das farblose $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ die größte Stabilität; die Verbindungen sind unter Schutzgasatmosphäre unterhalb 10°C monatelang unzersetzt haltbar. Wegen der Schwerlöslichkeit in allen gängigen Solventien und der geringen Verdampfbarkeit sind Molekulargewichtsbestimmungen und Aufnahme von ^1H -NMR- und Massenspektren nicht möglich; die Identifizierung der beiden Komplexe erfolgt daher nur analytisch und IR-spektroskopisch.

Wesentlich weniger stabil sind die entsprechenden PET_3 -Derivate, $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ (gelb) und $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ (farblos). Beide Komplexe lassen sich leicht verdampfen und sind in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Aceton recht gut löslich. Allerdings sind diese Lösungen nur für kurze Zeit beständig (bei -60°C maximal 60 Minuten). Trotzdem können diese beiden Verbindungen analytisch, IR-, ^1H -NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert werden.

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$ (orangerot), $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CONH}_2$ (orangerot) und $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$ (orange) stehen bezüglich ihrer Stabilität, Löslichkeit und Flüchtigkeit zwischen den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$). So erhält man im Massenspektrum des $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CONH}_2$ zwar noch die Fragmente $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{phen})\text{CONH}_2^+$ und $\text{Mn}(\text{phen})\text{CONH}_2^+$ mit sehr geringer Intensität; im wesentlichen tritt jedoch das reine Ligandenspektrum auf.

Wie bereits bei den Neutralkomplexen $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$ ausführlich diskutiert wurde, geben Verbindungen dieses Typs ganz allgemein Anlaß zu den drei isomeren Formen: fac, mer-cis und mer-trans (S. 16). Vergleicht man die neutralen Chlorotricarbonyl- und die entsprechenden Carbamoyl-tricarbonyl-Verbindungen, so zeigt sich, daß mit einer Ausnahme die relative Anordnung der Liganden zueinander erhalten bleibt, d.h. die CONH_2 -Gruppe tritt formal an die Stelle des Chlors in den Neutralkomplexen $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$ bzw. $M(\text{CO})_3(\text{D})\text{Cl}$ (Tab. 9).

Dies ist deshalb von Interesse, da die neutralen Chlorokomplexe nicht unmittelbar in die neutralen Carbamoyl-Komplexe, sondern über die kationischen Verbindungen $[M(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ bzw. $[M(\text{CO})_4\text{D}]^+$, überführt werden. Aus der räumlichen Anordnung der Liganden L bzw. D in den Tetracarbonylkationen kann man dagegen keinesfalls auf die Ligandenanordnung in den Carbamoyl-tricarbonyl-Komplexen schließen.

So stehen beispielsweise im $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2]^+\text{PF}_6$ die beiden Pet_3 -Reste in trans-Stellung, beim $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$ dagegen in cis-Position zueinander. Mit Ausnahme des mer- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$ und des mer- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ findet man für alle Komplexe $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CONH}_2$ bzw. $M(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{Pet}_3$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) eine faciale Anordnung der CO-Gruppen.

Tab. 9: Ligandenanordnung in den oktaedrischen Komplexen

$M(CO)_3L_2Cl$, $M(CO)_3(D)Cl$, $[M(CO)_4L_2]PF_6$, $[M(CO)_4D]PF_6$,

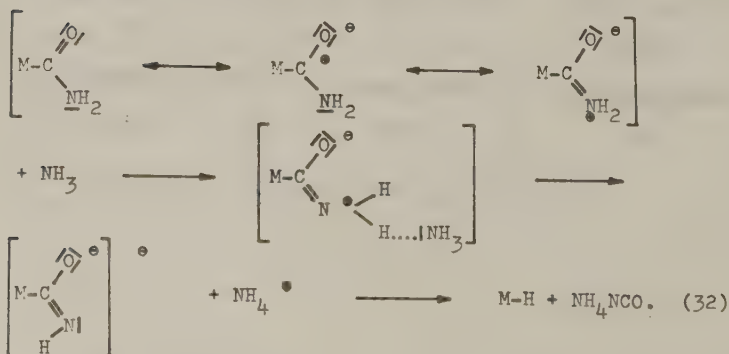
$M(CO)_3L_2CONH_2$ und $M(CO)_3(D)CONH_2$

(M = Mn, Re; L = PPh_3 , PEt_3 ; D = bipy, phen)

kovalenter Ausgangskomplex	Kation- Komplex	Carbamoyl- Komplex
$Mn(CO)_3(PPh_3)_2Cl$ fac	$[Mn(CO)_4(PPh_3)_2]^+$ trans	$Mn(CO)_3(PPh_3)_2CONH_2$ fac bzw. mer
$Re(CO)_3(PPh_3)_2Cl$ fac	$[Re(CO)_4(PPh_3)_2]^+$ trans	$Re(CO)_3(PPh_3)_2CONH_2$ mer
$Mn(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ mer-cis	$[Mn(CO)_4(PEt_3)_2]^+$ trans	$Mn(CO)_3(PEt_3)_2CONH_2$ mer
$Re(CO)_3(PEt_3)_2Cl$ fac	$[Re(CO)_4(PEt_3)_2]^+$ cis	$Re(CO)_3(PEt_3)_2CONH_2$ fac
$Mn(CO)_3(bipy)Cl$ fac	$[Mn(CO)_4bipy]^+$ cis	$Mn(CO)_3(bipy)CONH_2$ fac
$Re(CO)_3(bipy)Cl$ fac	$[Re(CO)_4bipy]^+$ cis	$Re(CO)_3(bipy)CONH_2$ fac
$Mn(CO)_3(phen)Cl$ fac	$[Mn(CO)_4phen]^+$ cis	$Mn(CO)_3(phen)CONH_2$ fac

Für alle neu dargestellten Carbamoylverbindungen kann zusammenfassend folgendes festgestellt werden:

1. die Rheniumkomplexe sind stets wesentlich stabiler als die entsprechenden Manganverbindungen,
2. je mehr CO-Gruppen durch Phosphinliganden substituiert sind, umso beständiger ist der betreffende Carbamoylkomplex; so nimmt die Stabilität in der Reihe $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ merklich zu,
3. die Derivate mit PPh_3 sind grundsätzlich beständiger als diejenigen mit PEt_3 ,
4. je weniger CO- durch Phosphinliganden ersetzt sind, umso leichter ist ein nucleophiler Angriff von NH_3 auf die CONH_2 -Gruppe möglich. Der Grund hierfür ist vermutlich die größere π -Acceptorstärke des CO im Vergleich zum Phosphin wodurch die Elektronendichte an den übrigen Liganden verringert wird:



(M = Metallcarbonylrest)

So wird es verständlich, daß bei der Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ mit flüssigem NH_3 kein $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$, sondern $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und NH_4NCO gebildet wird.

5. In Übereinstimmung mit den von R.J. Angelici ²⁰⁾ mit Aminen durchgeführten Versuchen zeigt sich auch im Ammonosystem, daß speziell bei der Umsetzung kationischer Tetracarbonyl-Verbindungen, z.B. $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$, Gleichgewichtsreaktionen vorliegen. Um einen quantitativen Reaktionsablauf zu gewährleisten muß bei höheren Temperaturen gearbeitet und die entstehenden Ammoniumsalze müssen aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

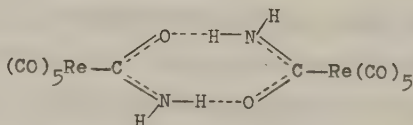
IR-Spektren von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$

Das unsubstituierte Carbamoyl-pentacarbonyl-rhenium(+I) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ zeigt im Festkörperspektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zahlreiche (CO) -Absorptionen (Tab. 10). Dies kann sowohl durch Festkörpereffekte als auch durch Zersetzung des Komplexes erfolgen, wie sich anhand von wiederholten Aufnahmen des gleichen KBr-Presslings über mehrere Stunden hinweg zeigen läßt.

Auf Grund der extremen Instabilität des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$, selbst in gekühlten Lösungsmitteln (-60°C), ist die Aufnahme der in CH_2Cl_2 gelösten Substanz nur über einen kleinen Frequenzbereich ($2400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) möglich. Hierbei zeigen sich im wesentlichen 3 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen entsprechend einer Symmetrie der Punktgruppe C_{4v} ($2 A_1 + E$). Die zusätzliche Schulter bei 2070 cm^{-1} ist wahrscheinlich auf eine geringe Symmetrieebneniedrigung

zurückzuführen. So konnten E. Pitcher und F.G.A. Stone ³¹⁾ am Beispiel des $C_2F_5CORe(CO)_5$ ebenfalls 4 $\nu(CO)$ -Absorptionen bei 2142 (s), 2069 (s), 2037 (sst) und 2013 (st) cm^{-1} beobachten.

Des weiteren werden im Festkörperspektrum des $Re(CO)_5CONH_2$ die schwachen Banden zwischen 3335 und 3180 cm^{-1} sowie die schwachen bis mittelstarken Absorptionen zwischen 1657 und 1545 cm^{-1} den Schwingungen der $CONH_2$ -Gruppe zugeordnet. Dabei entsprechen erstere den (NH)-Valenzschwingungen, die allerdings nur Anlaß zu 2 Banden geben sollten [$\nu_{as}(NH_2)$ und $\nu_s(NH_2)$]. Möglicherweise liegt Fermiresonanz zwischen den (NH_2) -Valenzschwingungen und den Obertönen der Banden bei 1610 - 1550 cm^{-1} vor. Denkbar wäre aber auch, daß im Festzustand 2 Komplexeinheiten über Wasserstoffbrücken entsprechend:



assoziiert sind. Einen ähnlichen Effekt konnten J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger an Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Eisens und Kobalts ^{15) 16)} feststellen.

Im langwelligen (IR)-Bereich zeigt das Spektrum der in CH_2Cl_2 gelösten Verbindung im wesentlichen Banden bei 602, 587, 420 und 378 cm^{-1} , von denen die schwache Absorption bei 420 cm^{-1} mit Sicherheit einer (ReC) -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die breite

31) E. Pitcher und F.G.A. Stone, Spektrochim.Acta 16, 585 (1962).

Bande bei 378 cm^{-1} kann vermutlich auf eine Gerüstschwingung der $(\text{Re}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ -Gruppe zurückgeführt werden. J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger schlugen für ähnliche Carbamoyl-carbonyl-Komplexe ^{15) 16)} ebenfalls eine entsprechende Zuordnung vor.

Tab. 10: Charakteristische IR-Absorptionen des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$
(in cm^{-1})

	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./ CH ₂ Cl ₂	
Re(CO) ₅ CONH ₂	3335 ss		} ν (NH ₂) und 2x[ν (>C=O), ν (>C=N<), δ (NH ₂)]
	3285 ss		
	3180 s		
	2150 s	2145 s	} ν (CO) 2 A ₁ + E
	2090 Sch]	2070 s, Sch]	
	2047 st]		
	2017 st]	2025 sst]	
	1998 sst]	2005 m, Sch]	
	1970 st		
	1657 s		} ν (>C=O) + ν (>C=N<) + δ (NH ₂)
	1605 s		
	1560 s-m		
	1545 s-m		
	1248 s		ρ (NH ₂)
		602 s-m	} δ (ReCO)
		587 s	
		420 s	ν (ReC)
		378 s-m, b	ν (Re-C ^O _N)

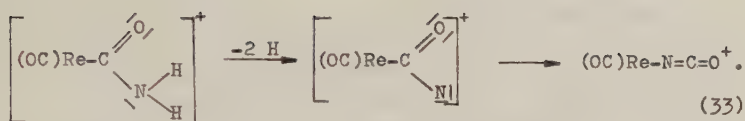
Massenspektrum von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$

Das Massenspektrum von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ ist ausgehend vom Molekülion $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2^+$ ($m/e = 371$, bezogen auf ^{187}Re) im wesentlichen durch drei Abbauprozesse gekennzeichnet (Fragmentierungsschema 2). In Konkurrenz zur schrittweisen Eliminierung sämtlicher CO-Moleküle, die zum ReNH_2^+ führt, steht die primäre Abspaltung der Amidgruppierung, wobei durch anschließende Decarbonylierung die Ionen $\text{Re}(\text{CO})_x^+$ ($x = 6-0$) entstehen.

Von Interesse erscheint ein dritter Fragmentierungsweg, bei dem aus dem Molekülion Isocyansäure (HNCO) abgespalten wird, was unter Berücksichtigung anschließender CO-Eliminierungen zu den Ionen $\text{Re}(\text{CO})_x\text{H}$ ($x = 5-0$) führt.

Im übrigen ist die Abspaltung der Isocyansäure nicht auf das Verhalten von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ im Massenspektrometer beschränkt, vielmehr wird sie auch bei der Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ mit flüssigem NH_3 als NH_4NCO bzw. bei höheren Temperaturen als $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ beobachtet (S. 29).

Eine weitere interessante Fragmentierung führt unter sukzessiver Abspaltung von 2 H aus dem Ion $\text{Re}(\text{CO})\text{CONH}_2^+$ zum $\text{Re}(\text{CO})\text{NCO}^+$, das dann durch Abgabe eines CO-Moleküls in das Fragment ReNCO^+ übergeht. Die Bildung dieser Isocyanat-Ionen läßt sich damit erklären, daß die Abspaltung von 2 H zunächst zu einem Elektronensextett am Stickstoff führt, was dann eine Umlagerung im Sinne des Hofmannschen Abbaus primärer Säureamide ermöglicht:



Ein Peak bei $m/e = 213$ lässt sich dem Ion ReCN^+ zuordnen, was mit einer H_2O -Abspaltung aus ReCONH_2^+ zu erklären wäre. Allerdings fehlt für diesen Abbauprozess ein entsprechender metastabiler Übergang.

Im übrigen sind alle wesentlichen Ionen in Tab. 11 zusammengefaßt, wobei die Fragmente des Typs $\text{Re(CO)}_x\text{C}^+$ ($x = 2, 1, 0$) auf die besondere Stabilität der Rhenium-Kohlenstoff-Bindung hinweisen.

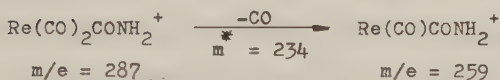
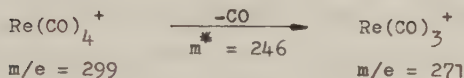
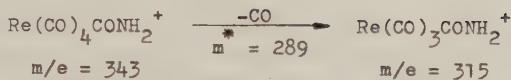
Tab. 11: Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $\text{Re(CO)}_5\text{CONH}_2$

Ion	m/e	rel. Int. %
$\text{Re(CO)}_5\text{CONH}_2^+$	371	19.1
Re(CO)_6^+	355	10.4
$\text{Re(CO)}_5\text{NH}_2^+$	343	46.2
$\text{Re(CO)}_5\text{H}^+$	328	14.0
Re(CO)_5^+	327	26.2
$\text{Re(CO)}_4\text{NH}_2^+$	315	19.1
$\text{Re(CO)}_4\text{H}^+$	300	8.7
Re(CO)_4^+	299	41.5
$\text{Re(CO)}_3\text{NH}_2^+$	287	36.6
$\text{Re(CO)}_3\text{H}^+$	272	16.4

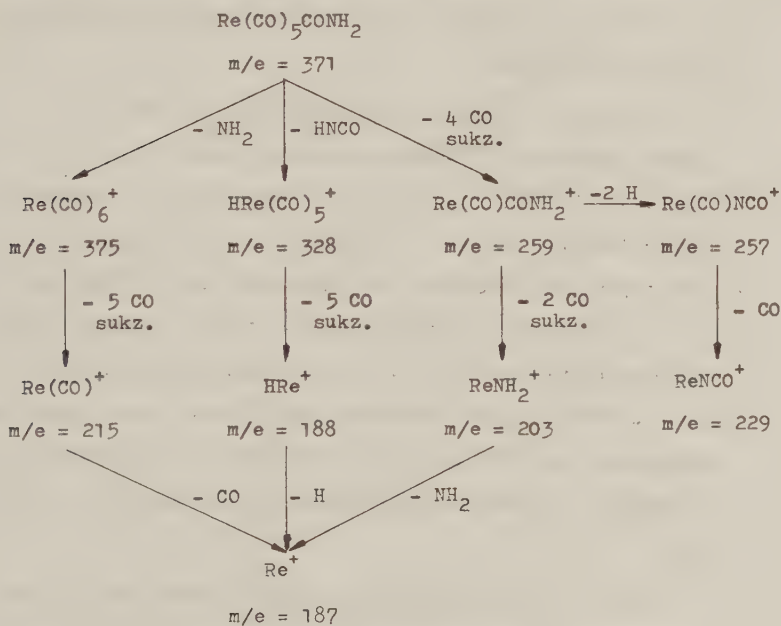
Fortsetzung von Tab. 11:

Ion	m/e	rel. Int. %
$\text{Re}(\text{CO})_3^+$	271	78.1
$\text{Re}(\text{CO})_2\text{NH}_2^+$	259	80.9
$\text{Re}(\text{CO})\text{NCO}^+$	257	5.6
$\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}^+$	255	3.3
$\text{Re}(\text{CO})_2\text{H}^+$	244	28.2
$\text{Re}(\text{CO})_2^+$	243	70.0
$\text{Re}(\text{CO})\text{NH}_2^+$	231	29.5
ReNCO^+	229	9.3
$\text{Re}(\text{CO})\text{C}^+$	227	8.4
$\text{Re}(\text{CO})\text{H}^+$	216	6.6
$\text{Re}(\text{CO})^+$	215	45.8
ReCN^+	213	7.5
ReNH_2^+	203	26.8
ReC^+	199	36.6
ReH^+	188	7.1
Re^+	187	100.0
$\text{Re}(\text{CO})_6^{2+}$	177.5	0.9
$\text{Re}(\text{CO})_5^{2+}$	163.5	4.3
$\text{Re}(\text{CO})_4^{2+}$	149.5	8.5
$\text{Re}(\text{CO})_3^{2+}$	135.5	15.4
$\text{Re}(\text{CO})_2^{2+}$	121.5	2.4
$\text{Re}(\text{CO})^{2+}$	107.5	9.3

Metastabile Übergänge:



Fragmentierungsschema 2: $\text{Re(CO)}_5\text{CONH}_2$



IR-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ und $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)\text{CONH}_2$

(M = Mn, Re)

$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ und $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)\text{CONH}_2$ zeigen sowohl im Festkörper-KBr-Spektrum als auch im CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum im wesentlichen jeweils 4 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zwischen 2090 und 1942 cm^{-1} (Tab. 12).

Damit kann für die 3 genannten Verbindungen eine cis-Anordnung der PPh_3 - bzw. PET_3 -Gruppe und des $-\text{CONH}_2$ -Restes im Koordinationsoktaeder, entsprechend einer C_{2v} -Symmetrie ($2\text{ A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$), angenommen werden. Im Falle einer trans-Anordnung wäre nur eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorption (Pseudo- $\text{D}_{4h}:\text{E}_u$) zu erwarten.

Die wesentlich größere Empfindlichkeit des Mangankomplexes gegenüber den Rheniumverbindungen zeigt sich im Vergleich der Festkörper-KBr- und der Lösungsspektren. Während beim $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PET}_3$) keine Anzeichen für eine beginnende Zersetzung zu beobachten sind, können beim $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ Zersetzungserscheinungen, selbst bei Tieftemperaturmessungen bis -80°C , nicht ganz ausgeschlossen werden. So treten bei der Manganverbindung neben einer schwachen Absorption bei 2230 cm^{-1} , die einer (NCO) -Valenzschwingung entspricht, weitere schwache Banden bei ca. 2030 und 1915 cm^{-1} auf.

In Tab. 12 sind weiterhin die charakteristischen Absorptionen der PPh_3 -, PET_3 - und CONH_2 -Gruppe angegeben. Die Absorp-

tionen des CONH_2 -Liganden wurden bereits beim $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ eingehend diskutiert (S. 38).

Wegen der langwelligen IR-Spektren der 3 Verbindungen (Tab. 13) sei auf die kovalenten Chlorokomplexe $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re; L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$) (S. 17) verwiesen. Die von J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger an Carbamoylkomplexen des Eisens ¹⁵⁾ und Kobalts ¹⁶⁾ beobachteten Gerüstdeformationsschwingungen der $(\text{M}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ -Gruppe treten bei den Mangan- und Rheniumkomplexen wahrscheinlich im Bereich von $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ auf. Sie können jedoch wegen Überlagerungen mit $\nu(\text{CP})\text{aliph.}$ und $\delta(\text{MCO})$ -Schwingungen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tab. 12: Charakteristische Absorptionen der Verbindungen $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CONH}_2$ und $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CONH}_2$ im kurzwelligen IR-Bereich (Absorptionen in cm^{-1})

	M = Ru		M = Re		Zuordnung
	Phase		Phase		
	fest/arr	lsg./ CH ₂ Cl ₂	fest/arr	lsg./ CH ₂ Cl ₂	
v(cc) ₄ (pPh ₃)CONH ₂	2075 m	2093 m	2090 s-m	2095 s	v(cc) 2·ν ₁ +ν ₂
	1909 st	2002 st	2000 st	2003 st	
	1963 sst, b	1972 sst	1975 sst - b	1980 sst	
		1960 Sch	1942 st	1960 st	
	1605 sch	1586 m	1605 s	1582 m	v(>C=O) + v(>C=C) + δ(C-H)
	1580 s-m		1578 s		
	1552 m	1553 m	1553 s-m, b	1552 m	v(cc) v(cc)
	1485 s		1483 s		
1437 m		1426 s			

	M = Mn		M = Re		Zuordnung
	Phase		Phase		
	fest/KBr	Lag./ CH ₂ Cl ₂	fest/KBr	Lag./ CH ₂ Cl ₂	
M(CO) ₄ (Pet ₃)CONH ₂			2090 st	2090 m-st	} $\nu(\text{CO})$ $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$
			1982 sst, b	2000 sst	
			1935 sst	1978 sst	
				1951 st	
			1625 s		} $\nu(>\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(>\text{C}=\text{N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$
			1600 m	1580 m	
			1582 s	1545 m	
			1550 m		
			1515 m		
			1460 m		$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
			1425 s-m		$\delta(\text{CH}_2)$
			1385 s-m		$\delta(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$

Tab. 13: Charakteristische Absorptionen der Verbindungen

$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ und $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$
im langwelligen IR-Bereich (Absorptionen in cm^{-1})

	M = Mn	M = Re	Zuordnung
	Nujol/Susp.	Nujol/Susp.	
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$	663 Sch 645 m 620 Sch $\left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \text{b}$ 429 s 419 s $\left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \text{b}$	657 ss 619 Sch 595 m-st 583 Sch $\left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \text{b}$ 461 s 423 s 380 s-m	$\left. \begin{array}{c} \gamma \left(\text{M}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{---} \diagdown \text{N} \end{array} \right) \\ \delta (\text{MCO}) \end{array} \right\}$ $\left. \begin{array}{c} \nu (\text{MC}) \\ \nu \left(\text{M}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{---} \diagdown \text{N} \end{array} \right) \end{array} \right\}$
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$		675 ss 650 s 625 m 590 m 580 m, Sch 555 s-m $\left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}$ 490 s 442 s-m 430 s 404 s-m, Sch 385 m $\left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \nu (\text{CP}) + \\ \gamma \left(\text{Re}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{---} \diagdown \text{N} \end{array} \right) \\ \delta (\text{ReCO}) \end{array} \right\}$ $\left. \begin{array}{c} \nu (\text{MC}) + \\ \delta (\text{CCP}) + \\ \nu \left(\text{Re}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{---} \diagdown \text{N} \end{array} \right) \end{array} \right\}$

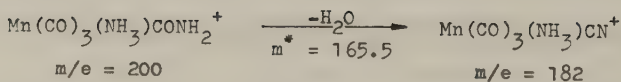
Massenspektren von $M(CO)_4(NH_3)CONH_2$ und $Re(CO)_4(PEt_3)CONH_2$

(M = Mn, Re)

Wie zu erwarten, zeigt das Massenspektrum von $Mn(CO)_4(NH_3)CONH_2$ primär die schrittweise Eliminierung sämtlicher CO-Liganden, was zu den Ionen des Typs $Mn(CO)_x(NH_3)NH_2^+$ ($x = 0-4$) führt (Tab. 14; Fragmentierungsschema 3). Die Bruchstücke $Mn(CO)_x(NH_3)^+$ und $Mn(CO)_xNH_2^+$ ($x = 0-5$) sind dagegen auf die Abspaltung der NH_2 - bzw. NH_3 -Gruppe aus dem Molekülion und auf die sich daran anschließende Decarbonylierung zurückzuführen.

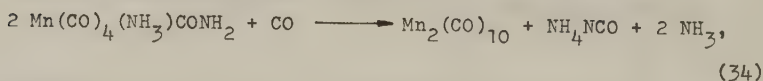
Im Gegensatz zum $Re(CO)_5CONH_2$ wird beim $Mn(CO)_4(NH_3)CONH_2$ eine Wasserstoffabspaltung bereits unmittelbar aus dem Molekülion beobachtet, was - unter Berücksichtigung nachfolgender CO-Eliminierungen - zu einer Ionenreihe $Mn(CO)_x(NH_3)NCO^+$ ($x = 1-4$) Anlaß gibt. Geht dagegen der Wasserstoffabspaltung die primäre NH_3 -Eliminierung zum $Mn(CO)_4CONH_2^+$ voraus, entstehen in der Folge die Fragmente $Mn(CO)_xNCO^+$ ($x = 0-4$), die sich natürlich auch durch NH_3 -Abspaltung aus den jeweiligen Ionen $Mn(CO)_x(NH_3)NCO^+$ ($x = 0-4$) bilden können.

Das gegenüber dem Molekülion um eine CO-Gruppe ärmere Fragment $Mn(CO)_3(NH_3)CONH_2^+$ unterliegt neben der vollständigen Decarbonylierung einer Wasserabspaltung aus der Carbamoylgruppe zum $Mn(CO)_3(NH_3)CN^+$, was durch einen entsprechenden metastabilen Übergang gestützt werden kann:



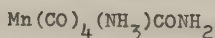
In der Folge werden die restlichen CO-Liganden und schließlich NH_3 zum MnCN^+ abgespalten (Tab. 14).

Zusätzlich treten im Massenspektrum von $\text{Mn(CO)}_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ alle Fragmente des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ auf, wobei dessen Bildung sicherlich auf Thermoreaktionen vor der Stoßionisation zurückzuführen ist. So wäre z.B. eine Reaktion im Sinne der Gleichung,



denkbar.

Tab. 14: Charakteristische Peaks im Massenspektrum von



Ion	m/e	rel. Int. %
$\text{Mn(CO)}_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2^+$	228	2.5
$\text{Mn(CO)}_4(\text{NH}_3)\text{NCO}^+$	226	2.5
$\text{Mn(CO)}_5\text{NH}_3^+$	212	2.8
$\text{Mn(CO)}_5\text{NH}_2^+$	211	8.8
$\text{Mn(CO)}_4\text{NCO}^+$	209	3.7
$\text{Mn(CO)}_4(\text{NH}_3)\text{NH}_2^+$	200	62.0
$\text{Mn(CO)}_3(\text{NH}_3)\text{NCO}^+$	198	3.1
$\text{Mn(CO)}_4\text{NH}_3^+$	184	5.0
$\text{Mn(CO)}_4\text{NH}_2^+$	183	10.0
$\text{Mn(CO)}_3(\text{NH}_3)\text{CN}^+$	182	10.6

Fortsetzung von Tab. 14:

Ion	m/e	rel. Int. %
$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{NCO}^+$	181	5.6
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)\text{NH}_2^+$	172	31.9
$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{NCO}^+$	170	4.4
$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{NH}_3^+$	156	3.7
$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{NH}_2^+$	155	22.5
$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CN}^+$	154	3.1
$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCO}^+$	153	20.0
$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{NH}_2^+$	144	34.4
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{NCO}^+$	142	4.4
$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}_3^+$	128	11.2
$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}_2^+$	127	36.2
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{CN}^+$	126	3.7
$\text{Mn}(\text{CO})\text{NCO}^+$	125	6.2
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{NH}_2^+$	116	53.1
$\text{Mn}(\text{CO})\text{NH}_3^+$	100	15.6
$\text{Mn}(\text{CO})\text{NH}_2^+$	99	28.1
$\text{Mn}(\text{NH}_3)\text{CN}^+$	98	3.1
MnNCO^+	97	7.5
$\text{Mn}(\text{NH}_3)\text{NH}_2^+$	88	75.0
MnCN^+	81	10.0
MnNH_3^+	72	68.8
MnNH_2^+	71	81.2
Mn^+	55	100.0

Das Massenspektrum der Rheniumverbindung $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ ist bezüglich der auftretenden Fragmentreihen $\text{Re}(\text{CO})_x(\text{NH}_3)\text{NH}_2^+$, $\text{Re}(\text{CO})_x\text{NH}_3^+$ und $\text{Re}(\text{CO})_x\text{NH}_2^+$ ($x = 0-5$) vollkommen identisch mit dem der analogen Manganverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$. In wie weit die bei diesem Komplex beobachteten CN- bzw. NCO-haltigen Fragmente auch bei der Rheniumverbindung entstehen, kann nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, da die ohnehin nur sehr intensitätsschwach zu erwartenden Peaks auf Grund der Isotopenverteilung des Rheniums stark überlagert werden.

Auch bei der phosphinsubstituierten Verbindung $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)\text{CONH}_2$ ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) findet vollständige Decarbonylierung des Moleküliions zum $\text{Re}(\text{PET}_3)\text{NH}_2^+$ statt. Auf eine primäre Abspaltung der Amidgruppe und anschließende CO-Eliminierung weisen insbesondere 3 Ionen $\text{Re}(\text{CO})_x\text{PET}_3^+$ ($x = 5-3$) hin. Im übrigen werden bereits im oberen Massenbereich zahlreiche Fragmente beobachtet, die auf Abbauprozesse des komplexgebundenen Phosphinliganden zurückzuführen sind. Dementsprechend führt die Abspaltung von C_2H_5 - und C_2H_4 -Gruppen aus dem Phosphinliganden, verbunden mit CO-Eliminierungen, zu Überlagerungen der Fragmente, so daß eine zweifelsfreie Interpretation des Massenspektrums sehr erschwert ist.

IR-Spektren von $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CONH}_2$ und $M(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$

(M = Mn, Re; L = PPh_3 , PEt_3 ; D = bipy, phen)

Die in CH_2Cl_2 gelösten Carbamoyl-tricarbonyl-mangan- bzw. -rhenium-Verbindungen $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CONH}_2$ (M = Mn, Re; L = PPh_3 , PEt_3) zeigen in ihren IR-Spektren jeweils 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden. Wie bereits bei den Neutralkomplexen $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$ (M = Mn, Re; L = PPh_3 , PEt_3) ausführlich diskutiert wurde, können diese Verbindungstypen in 3 isomeren Formen vorliegen (S. 16).

Für das $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ wurde auf Grund der IR-Daten eine Struktur mit facialer Anordnung der CO-Gruppen vorgeschlagen¹⁰⁾. Diese Verbindung wurde der Vollständigkeit halber ebenfalls in Tab. 15 aufgeführt. Es kann jedoch wegen der Intensitätsverhältnisse³²⁾ der IR-Banden nicht gänzlich ausgeschlossen werden, daß der Verbindung eine meridionale Struktur zukommt.

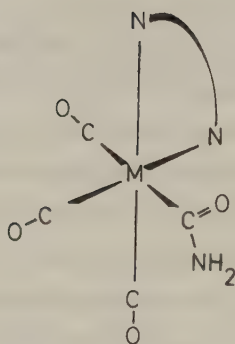
Auf Grund der IR-Spektren des $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ kann keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden, ob eine fac-, mer-cis- oder mer-trans-Anordnung der Liganden vorliegt. Die unterschiedlichen Intensitäten³²⁾ der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum deuten auf eine meridionale Anordnung der CO-Gruppen hin.

32) C.D. Garner und B. Hughes, J.Chem.Soc.Dalton 1974, 735.

Nachdem beim $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ und in der analogen Chlorverbindung (Tab. 5) Bandenlage und Intensitäten gut übereinstimmen, kann für diese eine mer-cis-Anordnung (C_s -Symmetrie: $2 A' + A''$) der CO-Gruppen und der PET_3 -Liganden angenommen werden. Dagegen erscheint für die entsprechende Rheniumverbindung $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ eine faciale Anordnung der CO-Gruppen wahrscheinlicher (C_s -Symmetrie: $2 A' + A''$), da die $3 \nu(\text{CO})$ -Banden mit gleicher Intensität auftreten und der Frequenzunterschied zwischen den beiden längerwelligen Absorptionen mit 16 cm^{-1} sehr gering ist.

Dieser Strukturvorschlag konnte durch das Auftreten eines Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum des $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ zusätzlich erhärtet werden.

Die Carbamoyl-2.2'-bipyridyl-tricarbonyl- bzw. Carbamoyl-1.10-phenanthrolin-tricarbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums $\text{M}(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ für $\text{D} = \text{bipy}$; $\text{M} = \text{Mn}$ für $\text{D} = \text{phen}$) zeigen im CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum im wesentlichen 3 intensitätsstarke $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. 15). Infolge der zweizähligen N-Liganden kommt für diese Carbamoylverbindungen nur die fac-Form in Frage (Abb. 2). Aus den geringen Frequenzunterschieden der beiden längerwelligen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen und den jeweils 3 gleich intensiven Banden kann man auf eine faciale Anordnung der CO-Gruppen schließen (Pseudo- C_{2v} -Symmetrie: $A_1 + E$).



fac bzw. pseudo C_{3v}

Abb. 2: Struktur für $M(CO)_3(D)CONH_2$ (D = bipy, phen)

Am Beispiel des in CH_2Cl_2 gelösten $Mn(CO)_3(bipy)CONH_2$ konnte durch zeit- und temperaturabhängige Messungen eindeutig gezeigt werden, daß die verschiedentlich in den Spektren der Verbindungen $M(CO)_3L_2CONH_2$ und $M(CO)_3(D)CONH_2$ (M = Mn, Re; L = PPh_3 , PEt_3 ; D = bipy, phen) teilweise auftretenden schwachen Banden bei ca. 2030, 1960 und 1940 cm^{-1} auf Zersetzung zurückzuführen sind.

Bei sämtlichen hier beschriebenen Carbamoyl-tricarbonyl-Verbindungen werden im Festkörper-KBr-Spektrum bei ca. 3400 cm^{-1} schwache $\nu(NH)$ -Valenzschwingungsbanden beobachtet. Ebenso zeigen sich im Bereich von $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ jeweils 3-4 Absorptionen, die für die $-C(=O)NH_2$ -Gruppe charakteristisch sind und auf die bereits beim $Re(CO)_5CONH_2$ näher eingegangen wurde (S. 38).

Die PPh_3 - bzw. PEt_3 -haltigen Komplexe zeigen 3 bzw. 2 typische Banden zwischen 1500 und 1380 cm^{-1} , die bipy- und phen-haltigen jeweils bei 760 bzw. 840 cm^{-1} .

Tab. 15: Charakteristische Absorptionen der Verbindungen $M(CO)_3L_2CONH_2$ und $M(CO)_3(D)CONH_2$ (M = Mn, Re; L = PPh_3 , PEt_3 ; D = bipy, phen) im kurzweligen IR-Bereich (Absorptionen in cm^{-1})

	M = Mn		M = Re		Zuordnung
	Phase		Phase		
	fest/KBr	Lsg./ CH ₂ Cl ₂	fest/KBr	Lsg./ CH ₂ Cl ₂	
M(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ CONH ₂	3500 ss				} ν(NH)
	3350 ss				
	3075 s				} ν(CH)
	2015 s		2043 m 2036 Sch (2003 ss)*	2046 s-m (2005 s-m)*	
	1927 sat		1940 sat	1942 sat	} ν(CO)
	1912 sat		1913 sat	1920 m-st, Sch	
			1590 s		} ν(>C=O) + ν(>C=N<) +
	1568 s		1565 m		
	1540 m		1535 m		} δ(NH ₂)
	1484 s		1483 m		
	1436 m		1436 m	} ν(CC)	

* vermutlich Zersetzungsprodukt

Fortsetzung von Tab. 15:

	N = Mn		N = Fe		Zuordnung
	Phase		Phase		
	fest/KBr	lsg.,/ CH ₂ Cl ₂	fest/KBr	lsg.,/ CH ₂ Cl ₂	
$(CH_3)_3(NH)_3CONH_2$	3420 s-m		2500 s		v (NH)
	3315 s-m		2270 s		
	3190 s		3150 s		
	2008 s	2018 s	2004 st	2018 st	v (CO) 2 + 1 + 1"
	1935 s-m	1993 s-m			
	1916 sst	1930 sst	1906 sst	1923 st	
	1884 sst	1900 st	1870 Sch	1912 st	
	1842 s, Sch				v (>C=O) + v (>C=N<) + δ (NH ₂)
	1660 m		1664 s-m		
			1581 Sch		
			1540 m		δ (CH ₃) _{as} δ (CH ₂) δ (CH ₃) _{sym} p (NH ₂)
	1505 m-st		1505 s		
	1463 s-m		1464 s		
	1428 s		1423 s		
	1382 s		1281 s		
	1245 s				

	M = Mn		M = Re		Zuordnung
	Phase		Phase		
	fest/KBr	Lsg./ CH ₂ Cl ₂	fest/KBr	Lsg./ CH ₂ Cl ₂	
M(CO) ₃ (bipy)CONH ₂	3500 ss		3505 s		ν (NH)
	3280 ss		3285 s		
	3170 ss		3175 s		
	(2026 Sch)	(2031 s)			ν (CO) 2 A' + A''
	2007 Sch	2007 sst	2008 Sch	2008 sst	
	1995 st		1998 st	(1960 s)	
	1915 st	1917 sst	1906 st	1906 sst	
	1885 sst	1897 sst	1878 st	1891 sst	
	1850 Sch				ν (C=O) + ν (C=N) + δ (NH ₂)
	1598 m		1605 s-m		
1543 m		1527 m		ν (CC)	
1473 s-m		1473 s			
1443 s-m		1445 s		ρ (NH ₂)	
		1223 s			

	M = Mn		M = Re		Zuordnung
	phase		phase		
	fest/kBr	lsg./ CH ₂ Cl ₂	fest/kBr	lsg./ CH ₂ Cl ₂	
v(CO) ₂ (phen)CoNH ₂	3490 s				v (NH)
	3280 ss				
	3170 ss				v (CO)
	(2031 Sch)	(2032 s)			
	1999 sst	2005 sst			
		(1970 ss)			
		(1938 Sch)			v (>C=O) + v (>C=N) + δ (NH ₂)
		1917 sst			
	1906 sst				v (CC)
	1886 sst	1895 st			
1602 s				p (NH ₂)	
1530 s					
1550 m				v (CC)	
1430 m					
1215 s				p (NH ₂)	

Die langwelligen IR-Spektren der Carbamoyl-tricarbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums $M(CO)_3L_2CONH_2$ bzw.

$M(CO)_3(D)CONH_2$ ($M = Mn, Re$; $L = PPh_3, PEt_3$; $D = bipy, phen$) sind in Tab. 16 zusammengefaßt.

Wie bereits beim $M(CO)_3L_2Cl$ bzw. $M(CO)_4(L)CONH_2$ ($M = Mn, Re$; $L = PPh_3, PEt_3$) erwähnt, ist eine genaue Zuordnung der $\delta(MCO)$ - und $\nu(MC)$ -Schwingungen kaum möglich, da die Überlagerungen mit Ligandenschwingungen und Deformationsschwingungen der $(M-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\underset{\underset{N}{|}}{N})$ -Gruppe durch unterschiedliche Aufnahmebedingungen nicht genau zu erkennen sind.

In nahezu sämtlichen langwelligen Spektren der genannten Verbindungen tritt jedoch eine Bande bei $375-395\text{ cm}^{-1}$ auf, die bereits beim $Re(CO)_5CONH_2$ (Tab. 10) und bei den Carbamoyl-tetracarbonyl-Komplexen $M(CO)_4(L)CONH_2$ ($M = Mn, Re$; $L = PPh_3, PEt_3$) (Tab. 13) beobachtet wurde. Vermutlich kann diese Absorption einer Gerüstschwingung der Carbamoylgruppe zugeordnet werden, wie sie auch von anderen Autoren ^{15) 16)} bereits ausführlich beschrieben wurde.

Tab. 16: Charakteristische Absorptionen der Verbindungen $M(CO)_3L_2CONH_2$ und $M(CO)_3(D)CONH_2$ ($M = Mn, Re$; $L = PPh_3, PEt_3$; $D = bipy, phen$) im langwelligen IR-Bereich (Absorptionen in cm^{-1})

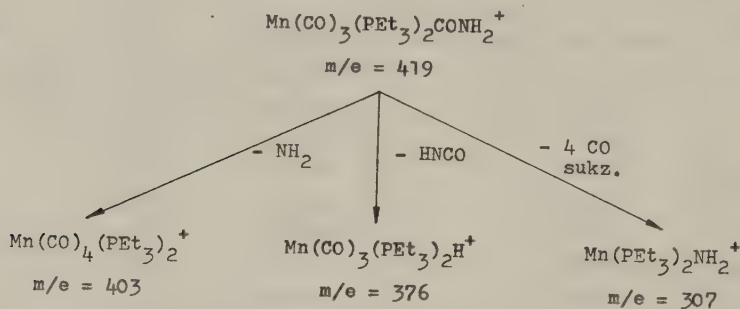
	M = Mn		M = Re	Zuordnung
	Lsg./CH ₂ Cl ₂	Nujol/Susp.	Nujol/Susp.	
$M(CO)_3(PPh_3)_2CONH_2$	545 s 520 m 431 m 425 m		675 m-st 618 m 610 m 595 m 570 m 521 Sch 515 st 505 m-st 460 m 428 m 420 m 393 m	$\left. \begin{array}{l} \delta, \gamma(M-C \begin{array}{c} O \\ \diagup \diagdown \\ N \end{array}) + \\ \delta(MCO) + \\ \gamma(P-C_6H_5) \end{array} \right\}$ $\left. \begin{array}{l} \nu(MC) + \\ \nu_3(P-C_6H_5) \\ \nu(M-C \begin{array}{c} O \\ \diagup \diagdown \\ N \end{array}) \end{array} \right\}$
$M(CO)_3(PEt_3)_2CONH_2$	642 sst 600 s 565 s 518 m 478 s 427 s 416 s-m 387 s	670 s 658 ss 635 s 545 s 517 s 478 s 417 s 406 s	670 s 658 s 623 m-st 600 m 527 m-st 498 s 475 ss 460 s 458 ss 425 s 404 s 375 s	$\left. \begin{array}{l} \nu(CP) + \\ \delta(MCO) + \\ \delta, \gamma(M-C \begin{array}{c} O \\ \diagup \diagdown \\ N \end{array}) \end{array} \right\}$ $\left. \begin{array}{l} \nu(MC) + \\ \delta(CCP) + \\ \nu(M-C \begin{array}{c} O \\ \diagup \diagdown \\ N \end{array}) \end{array} \right\}$

Fortsetzung von Tab. 16:

	M = Mn		M = Re	Zuordnung
	Lsg./CH ₂ Cl ₂	Nujol/Susp.	Nujol/Susp.	
M(CO) ₃ (bipy)CONH ₂		695 st	695 s	bipy + δ (MCO)+ δ, γ (M-C^O_N)
		677 st	677 s	
			652 s	
		640 st	640 s	
		623 Sch]	616 s	
		582 s		
		546 s	543 s	
		518 m	527 s	
		483 s	466 ss	
		453 ss	455 ss	
			448 s	
		430 Sch]	422 ss	
		412 m		
		378 s		
M(CO) ₃ (phen)CONH ₂		686 m		phen + δ (MnCO)+ δ, γ (Mn-C^O_N)
		649 m-st		
		552 Sch]		
		535 m-st]		
		508 m		
		495 s		
		483 s		
		462 ss		
		453 s-m]		
		445 Sch]		
		430 s		
		417 s		

Massenspektren von $M(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ ($M = \text{Mn, Re}$)

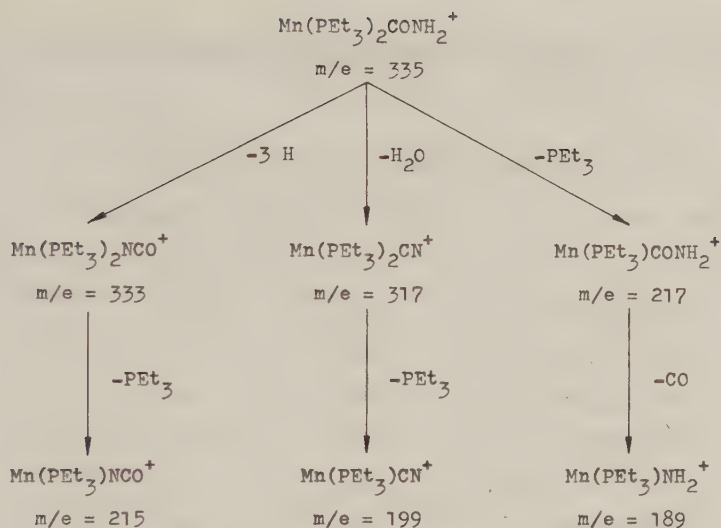
Das Fragmentierungsverhalten von $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) ist, ausgehend vom Molekülion, im wesentlichen durch drei Primärprozesse gekennzeichnet,



wobei sich das CO-freie Ion $\text{Mn}(\text{PET}_3)_2\text{NH}_2^+$ durch seine vergleichsweise hohe Intensität hervorhebt (Tab. 17).

Während in der Folge die Ionen $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)_2^+$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{H}^+$ vollständig decarbonyliert werden, konkurriert beim weiteren Abbau des $\text{Mn}(\text{PET}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Ions die Abspaltung der NH_2 -Gruppe mit der sukzessiven Eliminierung der beiden Phosphinliganden.

Ausgehend vom Fragment $\text{Mn}(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2^+$, das durch schrittweise Abspaltung von drei CO-Gruppen aus dem Molekülion entsteht, können wiederum drei Abbauprozesse unterschieden werden,



wobei die NCO- und CN-haltigen Fragmente allerdings nur mit vergleichsweise geringer Intensität registriert werden.

Auf die Interpretation des Spektrums im unteren Massenbereich wird bewußt verzichtet, da es sich hier lediglich um Fragmente des komplexgebundenen oder freien Phosphinliganden handelt.

Die entsprechende Rheniumverbindung $\text{Re(CO)}_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$ kann auf Grund ihres Molekülpeaks ($m/e = 551$, bezogen auf ^{187}Re) eindeutig identifiziert werden. Neben der primären Abspaltung von CO bzw. NH_2 aus dem Molekülion werden im Gegensatz zum $\text{Mn(CO)}_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$ bereits bei hohen Massen Abbauprozesse des komplexgebundenen Phosphinliganden beobachtet, was wiederum dazu führt, daß die Überlagerungen der Fragmente eine vollständige Interpretation des Massenspektrums unmöglich machen (S. 53).

Tab. 17: Charakteristische Peaks im Massenspektrum von
 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$

Ion	m/e	rel. Int. %
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2\text{NH}_2^+$	419	5.4
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2^+$	403	0.9
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{NH}_2^+$	391	5.0
$\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2^+$	376	8.9
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2^+$	375	4.4
$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Pet}_3)_2\text{NH}_2^+$	363	0.6
$\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{Pet}_3)_2^+$	348	0.4
$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Pet}_3)_2^+$	347	1.5
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{Pet}_3)_2\text{NH}_2^+$	335	2.8
$\text{Mn}(\text{Pet}_3)_2\text{NCO}^+$	333	0.9
$\text{HMn}(\text{CO})(\text{Pet}_3)_2^+$	320	0.6
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{Pet}_3)_2^+$	319	7.6
$\text{Mn}(\text{Pet}_3)_2\text{CN}^+$	317	1.8
$\text{Mn}(\text{Pet}_3)_2\text{NH}_2^+$	307	23.1
$\text{HMn}(\text{Pet}_3)_2^+$	292	42.6
$\text{Mn}(\text{Pet}_3)_2^+$	291	35.5
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{Pet}_3)\text{NH}_2^+$	217	5.9
$\text{Mn}(\text{Pet}_3)\text{NCO}^+$	215	3.1
$\text{Mn}(\text{Pet}_3)\text{CN}^+$	199	2.3
$\text{Mn}(\text{Pet}_3)\text{NH}_2^+$	189	100.0
HMnPet_3^+	174	79.0
MnPet_3^+	173	75.6
Mn^+	55	73.2

^1H -NMR-Spektren von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$

(M = Mn, Re)

Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren der Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums ist einmal wegen der überaus großen Zersetzlichkeit dieser Komplexe, zum anderen wegen der geringen Löslichkeit der PPh_3 -, bipy- bzw. phen-substituierten Verbindungen äußerst schwierig.

Nur im Falle des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ sowie $\text{M}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$ (M = Mn, Re) gelingt bei -50°C in CDCl_3 die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums (Tab. 18). Dabei beobachtet man beim $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ ein breites Singulett bei 6.5 ppm (rel. TMS). Bei den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$ (M = Mn, Re) erhält man jeweils in erster Näherung ein breites Signal bei ca. 5.7 ppm und zwei Multipletts bei 1,8 ppm bzw. 1.1 ppm (Tab 18 und Abb. 3). Durch Wechselwirkung mit dem Kernspin des ^{31}P ($J = 1/2$) sind die 3 Signalgruppen weiter aufgespalten.

Tab. 18: Chemische Verschiebung der NH -, CH_2 - und CH_3 -Protonen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$, $\text{M}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$ (M = Mn, Re) in ppm (rel. TMS) Messungen in CDCl_3 bei -50°C

Verbindung	NH	CH_2	CH_3
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$	6.5	-	-
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$	5.6 *	1.8	1.1
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$	5.7 *	1.9	1.0

* Infolge des ^{31}P -Kerns ($J = 1/2$) als Dublett aufgespalten

Die Integration beim $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ liefert das theoretische Protonenverhältnis von 2:12:18 entsprechend 2 NH-, 12 Methylen- und 18 Methylprotonen (Abb. 3).

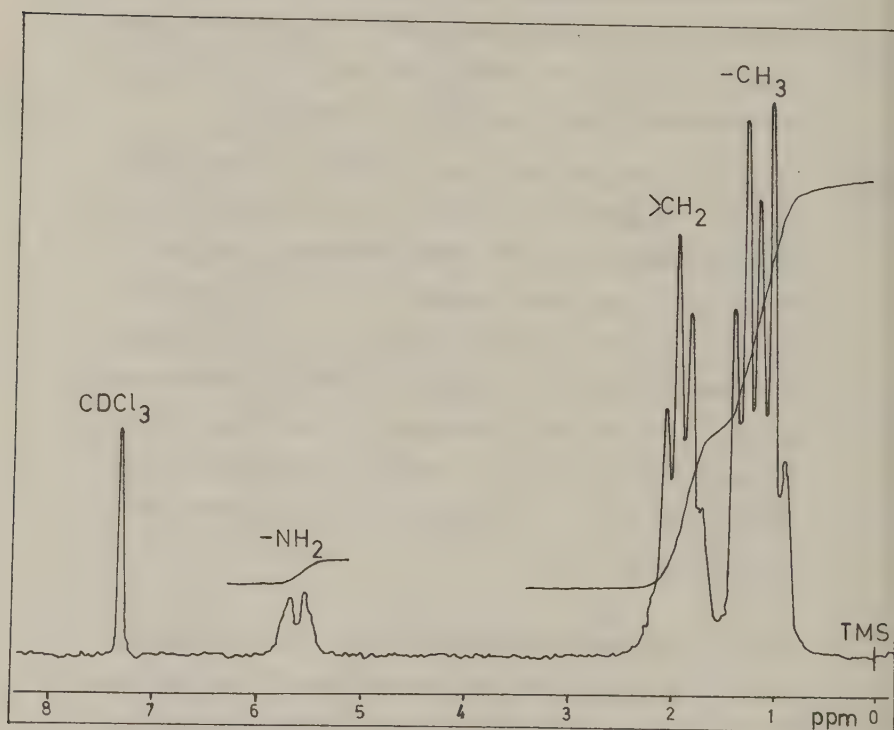


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$

III. Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit flüssigem NH_3

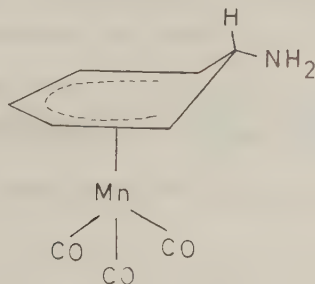
Vor kurzem konnte R.J. Angelici ²⁰⁾ durch Umsetzung von verschiedenen $[\pi\text{-ArenMn}(\text{CO})_3]^+$ -Kationen mit primären Aminen zeigen, daß gemäß:



auch Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Mangans mit zwei CO-Gruppen existieren. Allerdings konnten einige dieser Verbindungen nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dagegen waren entsprechende Untersuchungen am $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit Aminen erfolglos.

Wie nun eigene Versuche erwiesen haben, setzt sich $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ im Ammonosystem nicht zum erwarteten Carbamoylkomplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$ um; vielmehr nimmt die Reaktion bei -80°C einen grundsätzlich anderen Verlauf.

Für die extrem luft- und temperaturempfindliche, hellgelbe Verbindung kann man auf Grund der ^1H -NMR- sowie massenspektroskopischen Ergebnisse vermutlich folgende Struktur annehmen:



Ähnliche Verbindungstypen sind seit längerer Zeit bekannt. So erhielten G. Wilkinson und Mitarbeiter das ebenfalls ring-substituierte $C_6H_7Mn(CO)_3$ ³³⁾ durch Umsetzung von $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ mit $NaBH_4$, sowie $C_6H_6-PhMn(CO)_3$ ³⁴⁾ aus $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ mit $LiPh$.

Dagegen wird $\pi-C_5H_5Mn(CO)_3$ von flüssigem NH_3 selbst bei $120^\circ C$ nicht angegriffen, was in guter Übereinstimmung mit der Annahme von R.J. Angelici²⁰⁾ steht, daß die Carbamoylbildung von Metallcarbonyl-Verbindungen mit Aminen nur dann erfolgt, wenn die Kraftkonstanten der endständigen CO-Liganden größer als $16 \text{ mdyne/\AA}$ sind. Damit kann gezeigt werden, daß die gleichen Bedingungen auch im Ammonosystem gelten.

IV. Reaktionen von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen des Mangans und Rheniums

1. Reaktionen mit flüssigem NH_3

Carbamoyl-carbonyl-Komplexe können in Lösung, speziell in flüssigem NH_3 , bei höheren Temperaturen durch Redoxreaktionen in die entsprechenden Isocyanato-carbonyl-Derivate und H_2 überführt werden (z.B. gemäß Gl. 7).

Eine zweite Reaktionsmöglichkeit führt zur Bildung von Hydrido-carbonyl-Komplexen und NH_4NCO bzw. $CO(NH_2)_2$ (z.B. gemäß Gl. 27 bzw. 22). Solche Umsetzungen verlaufen, wie im Rahmen dieser

33) G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, J.Chem.Soc. (London) 1961, 3807.

34) D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, J.Chem.Soc. (London) 1962, 4458.

Untersuchungen am $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Pet}_3]^+$ -Kation gezeigt werden konnte, oft so rasch, daß man die Carbamoylstufe selbst bei tiefen Temperaturen nicht fassen kann:



Der auf diesem Weg erstmals dargestellte Hydridokomplex $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{Pet}_3$ stimmt in seinen Eigenschaften und IR-Spektren mit der von F. Theubert ³⁵⁾ aus $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Pet}_3]$ mit verd. H_3PO_4 freigesetzten Verbindung weitgehend überein.

Eine zusätzliche Charakterisierung erfolgt durch das ^1H -NMR-Spektrum, in dem neben den Signalen der Methyl- und Methylenprotonen der Äthylgruppen ein Signal bei 7.65 ppm rel. TMS auftritt (Verschiebung nach höheren Feldstärken). Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-Messungen von J. Muschi ³⁶⁾ an $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ -Komplexen ($\text{R} = \text{OC}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$), deren chemische Verschiebung des Hydridsignals bei 7.95 bzw. 6.94 ppm rel. TMS (Verschiebung nach höheren Feldstärken) beträgt.

Bei der Reaktion von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen mit flüssigem NH_3 kann man neben der Bildung von Isocyanato-carbonyl-Derivaten und H_2 bzw. von NH_4NCO und Hydrido-carbonyl-Verbindungen in einigen Fällen noch einen dritten

35) F. Theubert, Dissertation T.H. München 1961.

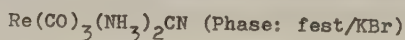
36) J. Muschi, Dissertation T.H. München 1965.

Reaktionsweg, nämlich H_2O -Abspaltung aus der Carbamoylgruppierung beobachten ¹⁰⁾. Von den dabei entstehenden Cyanokomplexen kann nach eigenen Untersuchungen nur das Cyano-diammin-tricarbonyl-rhenium(+I) $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$, als gesichert angesehen werden:



Durch Vergleich der charakteristischen IR-Absorptionen im Bereich von $2200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ mit der von H. Behrens und Mitarbeitern ³⁷⁾ aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und KCN dargestellten Verbindung, wird dieses Ergebnis bestätigt (Tab. 19).

Tab. 19: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von



$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$		Zuordnung
*	**	
2120 s	2120 s	$\nu(\text{CN})$
2017 st	2017 st	$\left. \begin{matrix} A_1 \\ E \end{matrix} \right\} \nu(\text{CO})$
1910 sst, b	1905 sst, b	
1892 Sch		
1631 m, Sch	1632 m	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1620 m	1621 m	

* aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und KCN

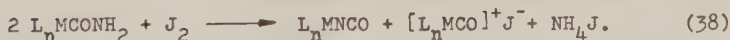
** aus $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und NH_3

37) H. Behrens, E. Lindner und P. Päßler, Z.anorg.allg.Chem. 361, 125 (1968).

In diesem Zusammenhang wird auf die Massenspektren von $M(CO)_4(NH_3)CONH_2$ ($M = Mn, Re$) verwiesen, in denen Fragmente mit der CN-Gruppe auftreten (S. 49).

2. Oxidation mit J_2

Nachdem früher am Beispiel des $\pi-C_5H_5Fe(CO)(L)CONH_2$ ¹⁵⁾ gezeigt werden konnte, daß Carbamoylkomplexe bei der Oxidation mit J_2 im Sinne des Hofmannschen Säureamidabbaus reagieren, wurden entsprechende Versuche auch mit den neuen Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums durchgeführt. Allerdings erhält man bei solchen Untersuchungen in keinem Fall analysenreine Isocyanatoderivate. Speziell beim $Mn(CO)_3(PPh_3)_2CONH_2$ und $Mn(CO)_3(phen)CONH_2$ konnten diese lediglich IR-spektroskopisch identifiziert werden, womit zumindest ein Hinweis für einen ähnlichen Reaktionsablauf gegeben werden konnte:



(L_nM = Metallcarbonylrest)

3. Umsetzung mit HCl

Wie alle bisher in der Literatur beschriebenen Carbamoylverbindungen^{4) 5) 7) 10) 11)} reagieren auch die in dieser Arbeit neu dargestellten Komplexe ohne Ausnahme mit gasförmigem HCl unter Rückbildung der betreffenden kationischen Ausgangsverbindungen, z.B. gemäß:



Diese Reaktionen gleichen den entsprechenden Umsetzungen von Carboalkoxo-Komplexen mit HCl ¹⁾, bei denen ebenfalls die kationischen Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden.

Im allgemeinen laufen diese Reaktionen in benzolischer Suspension bei Raumtemperatur in wenigen Minuten quantitativ ab. Lediglich die extrem empfindlichen Carbamoylkomplexe $Re(CO)_5CONH_2$ und $Mn(CO)_4(PPh_3)CONH_2$ werden in ätherischer Suspension bei $-50^\circ C$ zur Umsetzung gebracht, um eine vorzeitige Zersetzung zu vermeiden.

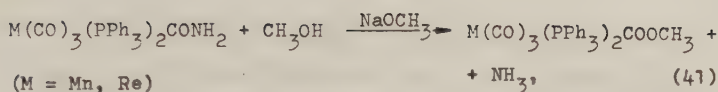
Wegen des Zusammenhangs zwischen den jeweiligen Carbamoyl-carbonyl-Komplexen und den kationischen Ausgangsverbindungen, die durch die CHN-Analysen und ihre IR-Spektren charakterisiert werden, wird auf Tab. 8 verwiesen.

4. Umsetzung mit CH_3OH

Nachdem R.J. Angelici ³⁰⁾ Carbamoyl-carbonyl-Komplexe mit der CONHR-Gruppe, gemäß,



reversibel in die entsprechenden Carboalkoxoderivate überführen konnte, wurden solche Veresterungen nun auch mit den $CONH_2$ -Komplexen $M(CO)_3(PPh_3)_2CONH_2$ (M = Mn, Re) durchgeführt,



wobei katalytische Mengen von NaOCH_3 die Umsetzung beschleunigen.

Ein Vergleich der charakteristischen IR-Absorptionen im Bereich $2100-1600 \text{ cm}^{-1}$ mit den von Th. Kruck und M. Noack ¹⁾ aus $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$ (M = Mn, Re) und CH_3OH dargestellten Estern zeigt eine gute Übereinstimmung der Frequenzen (Tab. 20).

Tab. 20: Charakteristische Absorptionen (in cm^{-1}) im Bereich von $2100-1600 \text{ cm}^{-1}$ der Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{COOCH}_3$ (M = Mn, Re)

$\text{M}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{COOCH}_3$	M = Mn	M = Re	Phase	Zuordnung
*	2030 s	2012 s	Lsg./ CH_2Cl_2	} $\nu(\text{CO})$
	1945 st	1949 st		
	1918 m	1922 m		
	1615 Sch	1619 m	fest/KBr	} $\nu(>\text{C}=\text{O})$
	1601 m			
* *	2033 s	2039 s	Lsg./Benzol (komp.)	} $\nu(\text{CO})$
	1947 sst	1943 sst		
	1920 sst	1920 sst		
	1612 m	1613 m		$\nu(>\text{C}=\text{O})$

* Darstellung aus $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ und CH_3OH

** Darstellung aus $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$ und CH_3OH ¹⁾

Die Rückreaktion, also die Umwandlung des Esters in den Carbamoylkomplex, wie sie R.J. Angelici ³⁰⁾ mit Aminen gelang, konnte mit NH_3 selbst bei 120°C in flüssigem NH_3 nicht beobachtet werden, was auf die im Vergleich zu Aminen schwächere Basizität des NH_3 zurückzuführen ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche müssen unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt werden. Als Schutzgas wird N_2 verwendet, der über eine beheizte Cu/Aktivkohle-Säule nachgereinigt, mit konz. H_2SO_4 , festem KOH und P_4O_{10} getrocknet wird.

Das verwendete NH_3 wird in einer Falle über metallischem Natrium getrocknet und anschließend durch Kühlung mit Methanol/Trockeneis in das Reaktionsgefäß kondensiert. Bei Reaktionen, die bereits bei $-80^\circ C$ ablaufen, muß mit flüssigem N_2 gekühlt werden.

Nahezu alle Umsetzungen mit flüssigem NH_3 werden in einer Tauchfritte vorgenommen; die jeweils angegebenen Reaktionstemperaturen werden durch Aussenkühlung geregelt. Bei Versuchen oberhalb $-33^\circ C$ verwendet man dickwandige Einschlußrohre, die zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase an einer Geisslerpumpe nach Töpler geöffnet werden.

C, H und N werden durch automatische Mikroelementaranalyse bestimmt. Zur Analyse von Mn, Re und P schließt man die Verbindungen mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parr-Bombe nach B. Wurtzschmitt ³⁸⁾ auf. Mn wird komplexometrisch ³⁹⁾ titriert, Re als

38) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

39) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG, Darmstadt.

$(\text{AsPh}_4)_4\text{ReO}_4$ ⁴⁰⁾ gefällt und direkt ausgewogen. P wird als Molybdatophosphat gefällt, in verd. wässrigem NH_3 gelöst und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht. Zur Analyse von Cl wird die Substanz nach W. Schöninger⁴¹⁾ aufgeschlossen und mit 0.01 n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

Die Spektren der beschriebenen Substanzen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR-Spektren, Beckman IR-7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik,

¹H-NMR-Spektren, JEOL JNM-C-60 HL 60 MHz-Kernresonanzgerät,

³¹P-Spektren, JEOL JNMPS-100 100 MHz-Kernresonanzgerät mit Fourier-Pulseinheit und 12 K-Computer von Nicolet Typ 1080,

Massenspektren, Varian CH-5, Firma Varian MAT, Bremen, mit Direkteinlaß, 70 eV.

Die magnetischen Messungen wurden nach Gouy durchgeführt. Sämtliche vermessenen Komplexe erwiesen sich als diamagnetisch.

40) H.H. Villard und G.M. Smith, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 11, 305 (1939).

41) W. Schöninger, Mikrochim.Acta, 1955, 123.

I. Darstellung der bereits bekannten und neuen kationischen Ausgangsverbindungen

Die Verbindungen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{FeCl}_4$ ²⁹⁾, $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ²⁹⁾, $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{AlCl}_4$ ²¹⁾, $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{AlCl}_4$ ²¹⁾, $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{AlCl}_4$ ²¹⁾ und $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{phen}]_2\text{Zn}_2\text{Cl}_6$ ²¹⁾ werden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt.

Zur Bildung der beständigeren, schwerlöslichen PF_6 -Salze werden die Kationen aus Methanol mit wässriger NH_4PF_6 -Lösung gefällt, mit H_2O nachgewaschen und mit Aceton/Äther umkristallisiert.

Nach dem gleichen Verfahren werden die noch nicht bekannten Kationkomplexe $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{AlCl}_4$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{AlCl}_4$, $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{FeCl}_4$, $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{AlCl}_4$, $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bipy}]_2\text{Zn}_2\text{Cl}_6$ und $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]_2\text{Zn}_2\text{Cl}_6$ im Glaseinsatz eines Rotationsautoklaven aus den entsprechenden kovalenten Ausgangsverbindungen und einem Halogenacceptor, wie AlCl_3 , FeCl_3 oder ZnCl_2 bei 300-350 at. CO-Druck dargestellt. Die Festsubstanzen müssen innig verrieben werden; im Falle der Darstellung von $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$ (M = Mn, Re) ist ein Zusatz von 5 ml Benzol erforderlich. Die stark hygroskopischen Komplexe werden mit Benzol und Äther gewaschen und aus methanolischer Lösung als PF_6 -Salze gefällt.

$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{AlCl}_4$ kann aus $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$ und AlCl_3 im Schlenkrohr erhalten werden, wenn man in die benzolische Lösung bei Raumtemperatur trockenes CO-Gas einleitet. Ein-

waagen und Reaktionsbedingungen sind in Tab. 21, Analysenergebnisse und Ausbeuten in Tab. 22 zusammengefaßt.

Die für die Synthese von $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PET}_3)_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) benötigten, in der Literatur noch nicht beschriebenen Ausgangsverbindungen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ erhält man durch Umsetzung von 10.00 mMol $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in 60 ml Äthanol mit 21.00 mMol frisch destilliertem PET_3 bei 60°C (Mn) bzw. 80°C (Re). Nach 2 Stdn. wird das Lösungsmittel abgezogen, der ölige Kristallbrei mit wenig kaltem Äther und Petroläther gewaschen und aus $\text{CHCl}_3/\text{Petroläther}$ bei -20°C umgefällt.

Ausbeuten: 85 % $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ (hellgelb);

90 % $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{Cl}$ (farblos)

(Gef.: C, 43.53; H, 7.00; Cl, 8.46; Mn, 13.49; P, 14.77;

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{ClMnO}_3\text{P}_2$ ber.: C, 43.85; H, 7.30; Cl, 8.63; Mn, 13.38; P, 15.10; Mol.-Gew.: 410.75.)

(Gef.: C, 33.32; H, 5.35; Cl, 6.45; P, 11.32; Re, 34.49;

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{ClO}_3\text{P}_2\text{Re}$ ber.: C, 33.22; H, 5.53; Cl, 6.54; P, 11.44; Re, 34.31; Mol.-Gew.: 542.03.)

Tab. 21: Alkyl- und Aryl-Verbindungen für die Darstellung der kationischen Pent- und Hexacarbonylkomplexe des Irsens und Rheniums

Verbindung	Alkyl- und Aryl-Verbindungen		Reaktionsbedingungen	
	Verbindung	Halogen-acceptor	CO-Druck in at.	Temp./Zeit
$[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Ph}_2] \text{Cl}_4$	1.282 g (2.00 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	1.063 g (8.00 mmol) AlCl_3	300	30°C/50 Stdn.
$[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Ph}_2] \text{Cl}_4$	1.282 g (2.00 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	2.510 g (18.75 mmol) AlCl_3	300	50°C/50 Stdn.
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Ph}_2] \text{Cl}_4$	2.710 g (5.00 mmol) $\text{e}(\text{CO})_3(\text{Ph})_2\text{Cl}$	2.294 g (15.00 mmol) FeCl_3	300	30°C/36 Stdn.
$[\text{Ir}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2] \text{Cl}_4$	1.717 g (5.00 mmol) $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	1.020 g (30.00 mmol) AlCl_3	1	20°C/1.5 Stdn.
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2] \text{Cl}_4$	1.065 g (5.00 mmol) $\text{e}(\text{CO})_3(\text{Ph})_2\text{Cl}$	2.250 g (20.00 mmol) AlCl_3	220	50°C/7 Stdn.
$[\text{Ir}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2] \text{Cl}_4$	1.058 g (5.00 mmol) $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{Ph})_2\text{Cl}$	6.800 g (50.00 mmol) ZnCl_2	320	80°C/70 Stdn.
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2] \text{Cl}_4$	1.986 g (5.00 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph})_2\text{Cl}$	4.080 g (30.00 mmol) ZnCl_2	250	50°C/70 Stdn.

Tab. 22: Molekulargewichte, Analysen und Ausbeuten der Kationkomplexe

Verbindungen	Mol.-Gew. ber.	Analysen gef. (ber.)					Aus- beuten %
		C	H	N	P		
						(H = Hn, Re)	
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	737.55	37.38 (37.66)	2.03 (2.04)	24.94 (25.40)	- -	8.27 (8.45)	65
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}^{\text{tert}}_3]\text{PF}_6$	458.13	29.27 (28.88)	3.24 (3.21)	11.83 (12.01)	- -	12.25 (13.55)	70
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{P}^{\text{tert}}_3]\text{PF}_6$	589.41	22.11 (22.40)	2.48 (2.54)	31.91 (31.55)	- -	- (15.19)	50
$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{P}^{\text{tert}}_3)_2]\text{PF}_6$	547.96	34.47 (35.67)	5.22 (5.48)	10.23 (10.03)	- -	16.59 (16.99)	90
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{P}^{\text{tert}}_3)_2]\text{PF}_6$	679.24	28.35 (28.99)	4.16 (4.42)	27.70 (27.44)	- -	12.65 (12.76)	70
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bi}^{\text{py}}]\text{PF}_6$	468.15	25.30 (25.96)	1.72 (1.71)	11.94 (11.75)	5.90 (5.98)	6.59 (6.63)	50
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bi}^{\text{py}}]\text{PF}_6$	500.43	29.19 (28.18)	1.34 (1.34)	31.26 (31.09)	4.63 (4.69)	5.62 (5.17)	50

II. Darstellung neuer Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

des Mangans und Rheniums

Zur Darstellung der in Tab. 23 aufgeführten Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums werden die jeweiligen Einwaagen der kationischen Hexa-, Penta- und Tetracarbonylkomplexe mit 20 ml flüssigem NH_3 unter den angegebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Unterhalb -33°C arbeitet man in einer Tauchfritte, oberhalb -33°C in dickwandigen Einschlußrohren. Zur Vermeidung von Zersetzungen dürfen die angegebenen Versuchstemperaturen, auch während des Nachwaschens mit flüssigem NH_3 zum Entfernen der gleichzeitig entstandenen NH_4 -Salze, keinesfalls überschritten werden; zu niedrige Reaktionstemperaturen haben erheblich längere Versuchszeiten zur Folge. Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben sind in Tab. 24 zusammengestellt. Wegen der Temperaturempfindlichkeit und der Schwerlöslichkeit konnten Molekulargewichtsbestimmungen nur von den beiden Komplexen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) aufgenommen werden.

Tab. 23: Einwaagen und Versuchsbedingungen für die Darstellung
der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums

Darstellung von	Einwaagen	Reaktions- bedingungen Temp./Zeit
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$	1.495 g (3.51 mMol) $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$	$-80^\circ\text{C}/10 \text{ Min.}$
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$	1.230 g (2.04 mMol) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	$-70^\circ\text{C}/10 \text{ Min.}$
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$	1.275 g (1.74 mMol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	$-70^\circ\text{C}/20 \text{ Min.}$
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$	0.335 g (0.49 mMol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{PF}_6$	$-60^\circ\text{C}/20 \text{ Min.}$
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$	1.545 g (1.85 mMol) $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	$-33^\circ\text{C}/20 \text{ Min.}$
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$	1.530 g (1.58 mMol) $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	$50^\circ\text{C}/60 \text{ Min.}$
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$	1.380 g (2.52 mMol) $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$	$-33^\circ\text{C}/40 \text{ Min.}$
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$	1.225 g (1.81 mMol) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$	$60^\circ\text{C}/60 \text{ Min.}$
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$	1.245 g (2.66 mMol) $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$	$-50^\circ\text{C}/30 \text{ Min.}$
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$	1.430 g (2.39 mMol) $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$	$20^\circ\text{C}/60 \text{ Min.}$
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CONH}_2$	1.170 g (2.38 mMol) $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{phen}]\text{PF}_6$	$-50^\circ\text{C}/30 \text{ Min.}$

Nb. 24: Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Carbonyl-carbonyl-Verbindungen

Verbindungen	Analysen gef. (ber.)					Mol.-gew. osmom. in CHCl_3 (ber.)	Ausbeuten	Farbe
	C	H	N	N	I			
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$	18.74 (19.44)	0.32 (0.54)	50.54 (50.28)	2.88 (3.78)	- -	- (376.31)	30	farblos
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2)_2\text{CONH}_2$	57.31 (58.20)	3.22 (3.59)	11.42 (11.60)	2.65 (2.95)	6.23 (6.54)	- (473.32)	40	hellgelb
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2)_2\text{CONH}_2$	45.85 (45.69)	2.88 (2.81)	31.02 (30.80)	1.91 (2.31)	5.45 (5.13)	- (600.60)	55	farblos
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2)_3\text{CONH}_2$	68.19 (67.89)	4.77 (4.53)	7.90 (7.77)	1.95 (1.98)	8.97 (8.76)	- (707.60)	90	hellgelb
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2)_2\text{CONH}_2$	57.98 (57.31)	3.82 (3.81)	22.43 (22.19)	1.53 (1.66)	7.69 (7.39)	- (838.88)	90	farblos

Verbindungen	Analysen gef. (ber.)					Mol.-Gew. osmom. in CHCl ₃ (ber.)	Aus- beuten , %	Farbe
	C	H	N	M	P			
(M = Nn, Re)								
$n(C_6)_3(C_6H_5)_2(C_6NH_2)$	45.52 (45.90)	7.72 (7.63)	3.12 (3.24)	12.99 (13.11)	15.11 (14.79)	445 (419.22)	76	hellgelb
$e(C_6)_3(C_6H_5)_2(C_6NH_2)$	34.71 (34.20)	5.87 (5.81)	2.63 (2.54)	34.05 (33.82)	11.31 (11.25)	573 (550.66)	76	farblos
$n(C_6)_3(C_6H_5)(C_6NH_2)$	43.37 (43.50)	8.12 (8.07)	12.55 (12.39)	16.61 (16.19)	- -	- (339.10)	76	orange-rei
$e(C_6)_3(C_6H_5)(C_6NH_2)$	35.61 (35.72)	8.10 (8.12)	8.68 (8.92)	39.71 (39.53)	- -	- (470.47)	86	orange
$n(C_6)_3(C_6H_5)(C_6NH_2)$	53.19 (53.20)	2.60 (2.75)	12.67 (11.61)	15.66 (15.10)	- -	- (362.21)	60	orange-rei

III. Reaktionen von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen des Mangans und Rheniums

1. Reaktionen mit flüssigem NH₃

Zum Nachweis des nach Gl. 34 gebildeten $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PET}_3$ werden 1.054 g (2.30 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PET}_3]\text{PF}_6$ in einem Einschlußrohr mit ca. 20 ml flüss. NH_3 bei 20°C 1 Stdn. umgesetzt. Nach dem Verdampfen des NH_3 nimmt man das entstandene $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PET}_3$ mit 5 ml Pentan auf und überführt in ein Mikrodestillationsgefäß. Nun zieht man das Lösungsmittel ab und destilliert die Verbindung bei 65–70°C im Hochvakuum (10^{-3} Torr) als schwach gelbe, äußerst luftempfindliche Flüssigkeit über. Der Hydridokomplex $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PET}_3$ wird IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert.

2. Umsetzung mit CH₃OH

1.00 mmol $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ (M = Mn: 458 mg; M = Re: 733 mg) wird in 50 ml CH_3OH suspendiert und mit einer katalytischen Menge von CH_3ONa versetzt. Man rührt eine Std. bei Raumtemperatur, filtriert den gelben bzw. farblosen Niederschlag ab und wäscht mit CH_3OH und Äther nach.

Ausbeuten: 80 % $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{COOCH}_3$; 85 % $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{COOCH}_3$.

(Gef.: C, 68.52; H, 4.57; Mn, 7.48; P, 8.69; $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{MnO}_5\text{P}_2$)

ber.: C, 68.12; H, 4.57; Mn, 7.60; P, 8.58; Mol.-Gew.: 722.58.)

(Gef.: C, 58.22; H, 4.06; P, 7.43; Re, 21.93; $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{P}_2\text{Re}$)

ber.: C, 57.74; H, 3.87; P, 7.26; Re, 21.66; Mol.-Gew.: 853.89.)

Z U S A M M E N F A S S U N G

Setzt man die Kationkomplexe $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$, $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Pet}_3]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}]^+$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{phen}]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) mit flüssigem NH_3 um, so bilden sich gemäß,



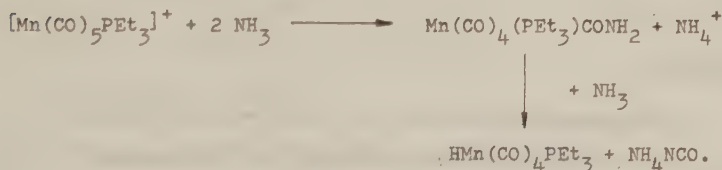
($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{Pet}_3$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$; $n = 0, 1, 2$)

unter Protonenabspaltung die entsprechenden kovalenten Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$, $\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)\text{CONH}_2$, $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$, $\text{M}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$, $\text{M}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) für die $\text{M}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$ -Bindungen charakteristisch sind.

Die Strukturen dieser hexakoordinierten Komplexe werden anhand ihrer IR-Spektren, teilweise auch anhand ihrer Massen- und ^1H -NMR-Spektren diskutiert. In den Carbamoyl-tetracarbonyl-Verbindungen befindet sich die Carbamoylgruppe stets in cis-Position zum Phosphinliganden. Während lediglich beim $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ und beim $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$ eine meridionale Anordnung der drei CO-Gruppen nachgewiesen werden konnte, befinden sich diese in sämtlichen übrigen Carbamoyl-tricarbonyl-Komplexen in facialer Position.

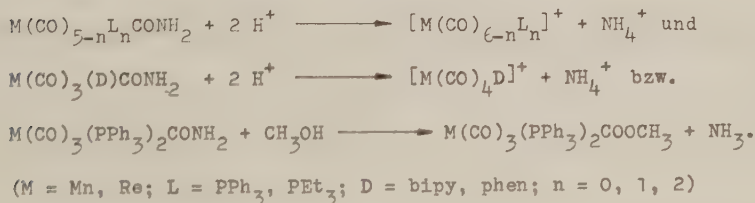
Die Beständigkeit der Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen nimmt von den Penta - über die Tetra - zu den Tricarbonylstufen deutlich zu, wobei sich allgemein die Rheniumkomplexe als wesentlich

stabiler als die entsprechenden Manganderivate erweisen. Während z.B. bei der Reaktion von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Pet}_3]^+$ mit NH_3 die Carbamoylverbindung $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)\text{CONH}_2$ noch isoliert werden kann, unterliegt der entsprechende Mangankomplex bereits bei -70°C einer Redoxreaktion gemäß:



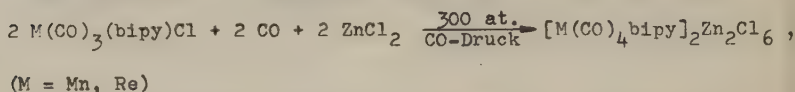
Der Zusammenhang zwischen der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen in den kationischen Ausgangsverbindungen und der Bildungstendenz der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe wird aufgezeigt.

Für das Reaktionsverhalten der untersuchten Carbamoyl-carbonyl-Komplexe sind die Umsetzungen mit HCl und CH_3OH charakteristisch, bei denen die Ausgangsverbindungen zurückgebildet werden bzw. Carboalkoxokomplexe mit der Estergruppe $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}$ entstehen:



Die für die Darstellung der Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen benötigten, in der Literatur noch nicht beschriebenen Kationkomplexe $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Pet}_3]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2]^+$ und

$[M(CO)_4bipy]^+$ (M = Mn, Re) werden durch Hochdrucksynthese aus den entsprechenden kovalenten Verbindungen bei Gegenwart eines Halogenacceptors, z.B. gemäß,



gebildet.

Die Zusammenhänge zwischen den Strukturen der Kationkomplexe bzw. der kovalenten Chloroverbindungen und der Carbamoylderivate werden gedeutet, wobei eine weitgehende Übereinstimmung der Ligandenanordnung im Koordinationspolyeder der Chloro- und Carbamoylkomplexe festgestellt wird, die von der Struktur der kationischen Verbindungen unabhängig ist.

L e b e n s l a u f

Ralf-Jürgen Lampe,

geboren am 16. August 1940 in Berlin

als Sohn des kaufmännischen Angestellten Rudolf Lampe

und seiner Ehefrau Erna, geb. Zimmermann.

Seit dem 12. Oktober 1965 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1946-1950 Volksschule in Kersbach bei Lauf/Pegn.

1950-1959 Staatliche Oberrealschule Hersbruck

Reifezeugnis dieser Schule vom 15. Juli 1959

Vom 1. Oktober 1959 bis 30. September 1962 Wehrdienst als

Soldat auf Zeit. Am 31. September 1962 entlassen als Leutnant d.R.

Seit dem Wintersemester 1962 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 1. Dezember 1966

Diplomchemiker-Hauptexamen am 20. März 1970

Diplomarbeit vom September 1969 bis März 1970:

"Über Carbamoyl-bis-(triphenylphosphin)-tricarbonyl-mangan(+I)".

Seit dem 1. November 1969 studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Copie - Center 2000

852 ERLANGEN • Obere Karlstr. 30